

QD

1
M33

V.13

1958

PER

ACTA CHIMICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM
HUNGARICAE

ADIUVANTIBUS

L. ERDEY, S. MÜLLER, G. SCHAY

AC

R. BOGNÁR, GY. BRUCKNER, A. BUZÁGH, T. ERDEY-GRÜZ,
Z. FÖLDI, M. FREUND, Á. GERECs, Á. KISS, J. PROSZT,
E. SCHULEK, Z. SZABÓ, L. VARGHA

REDIGIT

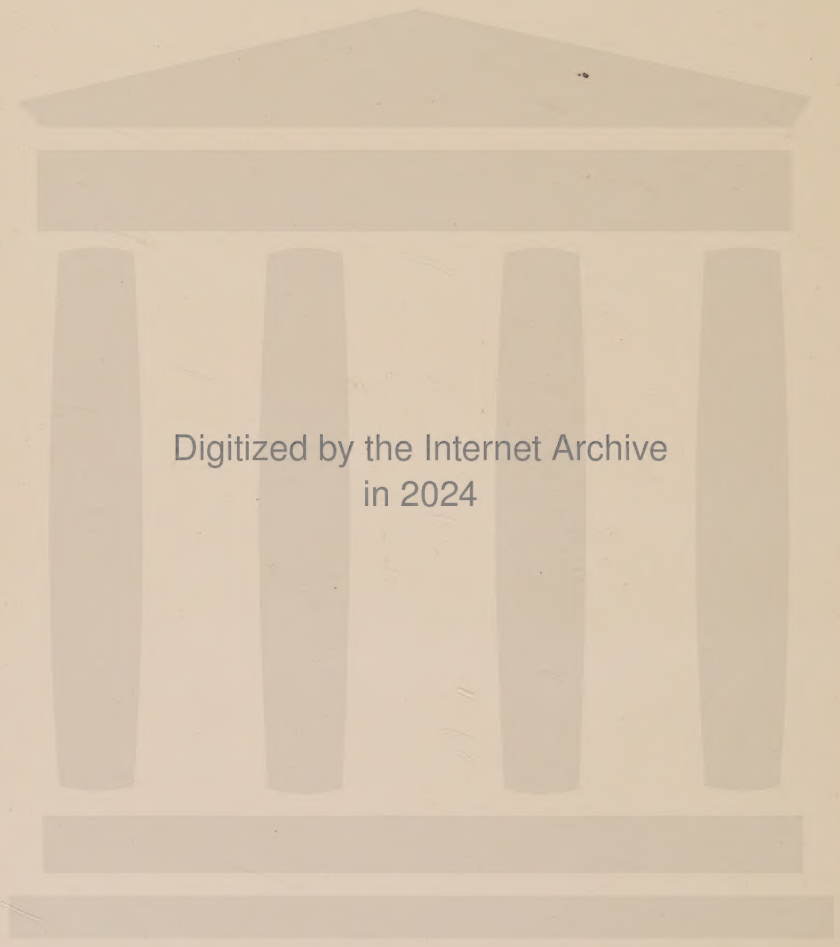
Z. CSÜRÖS

TOMUS 13.



1958

ACTA CHIM. HUNG.



Digitized by the Internet Archive
in 2024

INDEX

Tomus 13. Fasc. 1—4

GY. ALMÁSSY und I. DEZSÓ: Anwendung von Methylorange-Meßlösungen in der Mikroanalyse; Helianthometrie. Helianthometrische mikrovolumetrische Bestimmung von Ferro-Eisen und Wasserstoffperoxyd.....	59
É. BÁNYAI s. L. ERDEY	453
D. BEKE, K. HARSÁNYI und D. KORONITS: Eine neue Isochinolin-Ringschlußreaktion, I.	377
R. BOGNÁR und M. RÁKOSI: Flavonoide, IV. Reduktion des Flavanons und des 2'Oxychalkons	217
Buchbesprechung—Book Review	233
L. J. CSÁNYI und F. SOLYMOŠI: Beiträge zur Analyse der Peroxyverbindungen, I. Konstitutionsbestimmung der Peroxy-Verbindungen	9
L. J. CSÁNYI und F. SOLYMOŠI: Beiträge zur Analyse der Peroxyverbindungen, II. Die bei der Analyse des Systems $H_2O_2-H_2SO_4$ auftretenden induzierten Reaktionen....	19
L. J. CSÁNYI und F. SOLYMOŠI: Beiträge zur Analyse der Peroxy-Verbindungen, III. Cerimetrische Bestimmung des Wasserstoffperoxyds, der Peroxyschwefelsäure (Carosche Säure) und der Peroxydischwefelsäure nebeneinander	257
L. J. CSÁNYI und F. SOLYMOŠI: Beiträge zur Analyse der Peroxyverbindungen, IV. Cerimetrische Bestimmung von Wasserstoffperoxyd und Peroxyessigsäure, sowie von Wasserstoffperoxyd und Peroxyphosphorsäure nebeneinander	275
J. CSÁSZÁR s. Á. KISS	49
I. DEZSÓ s. GY. ALMÁSSY	59
I. DÓRY s. G. ZEMPLÉN	397
GY. EMBER s. J. HOLLÓ.....	307
L. ERDEY, É. BÁNYAI und F. PAULIK: Anwendung von Fällungsaustauschreaktionen in der analytischen Chemie, IV. Ionenaustauschreaktionen.....	453
L. ERDEY und F. SZABADVÁRY: Photometrisches Verfahren zur Vanadium- und Chrombestimmung mit Variaminblau	335
L. ERDEY s. F. PAULIK	117
T. ERDEY-GRÚZ, E. KUCLER und A. REICH: Über den Wanderungsmechanismus der Wasserstoff- und Hydroxylionen, I. Leitfähigkeit von Salzsäure, Kaliumhydroxyd und Kaliumchlorid und deren Viskosität in Methanol-Wassergemischen bei 5° und 25°	429
T. ERDEY-GRÚZ und I. SAFARIK: Über die Wirkung der Kationen auf das Polarisationspotential der Platinanoden bzw. auf die Sauerstoffüberspannung	159
T. ERDEY-GRÚZ und I. SAFARIK: Über die Wirkung des Wechselstromes auf die Sauerstoffüberspannung an Platinelektrode in Schwefelsäurelösungen, I.	201
G. FODOR s. K. KOCZKA	83, 89

A. FÖLDI s. Z. FÖLDI	111
T. FÖLDI s. Z. FÖLDI	111
Z. FÖLDI, T. FÖLDI and A. FÖLDI: Addition of Hydrogen Sulphide to the Nitrile Group of Arylsulphonyl Cyanamides by means of Thiosulphuric Acid	111
Á. GERECS und M. WINDHOLZ: Darstellung einiger Glucopyranosyl-benzol-Abkömmlinge	231
L. GRÁF und J. TÓTH: Über die Adsorptionstheorie der Gaschromatographie	403
I. HALÁSZ s. G. SCHAY	181
K. HARSÁNYI s. D. BEKE	377
J. HOLLÓ, GY. EMBER, T. LENGYEL and A. WIEG: Investigations on the Vapour—Liquid Equilibrium of the Quaternary System ethanol-heptane-toluene-aniline	307
F. HORÁK und J. KALAMÁR: Untersuchungen der aromatischen Aldehyde der Benzal- dehydreihe. Papierchromatographie und der Einfluß der Substitution auf die RF-Werte	103
B. JÁMBOR: Untersuchungen über die Reversibilität des Redoxsystems Triphenyltetra- zoliumchlorid/Formazan	293
J. KALAMÁR s. F. HORÁK	103
Á. KISS und J. CSÁSZÁR: Beiträge zur Lichtabsorption der Chelat-Komplexe, II. Über den Mechanismus der Lichtabsorption der Acetylaceton-Komplexe.....	49
K. KOCZKA and G. FODOR: Synthetic Confirmation of the Mechanism of N→O Acyl Mig- rations. Preparation and Rearrangement of the Intermediate 2,5-Diphenyl-3,4-di- methyl-μ-hydroxy-1,3-oxazolidine	83
K. KOCZKA and G. FODOR: The Stereochemical Course of the Conversion of 2-Ureido- alcohols into Oxazolidines, II. Rearrangement of N-Thioureido-alcohols	89
I. KONKOLY THEGE s. E. PUNGOR	1, 39, 235
D. KORBONITS s. D. BEKE	377
F. KÖRÖSY: On Some Properties of Copper and Silver Formates	107
E. KUGLER s. T. ERDEY-GRÚZ	429
A. KUNZ und I. TÓTH: Studien auf dem Gebiete der Nitrierung mit Mischsäure, I. Nitro- stärke. Dauer der Nitrierung. Degradation	385
T. LENGYEL s. J. HOLLÓ	307
J. MARTON s. GY. ZÖLLNER	283
L. MESTER s. G. ZEMPLÉN	99
F. NAGY s. G. SCHAY	181
L. PALLOS s. G. ZEMPLÉN	99
F. PAULIK und L. ERDEY: Neuere Ergebnisse der derivativen Thermogravimetrie	117
F. PÁULIK s. L. ERDEY	453
E. PUNGOR und I. KONKOLY THEGE: Flammenphotometrische Untersuchung der an Molekülbanden gemessenen Emissionen, I. Flammenphotometrische Eigenschaften der Kupfersalze	1

E. PUNGOR und I. KONKOLY THEGE: Flammenphotometrische Untersuchung der auf Molekülbanden gemessenen Emissionen, II. Flammenphotometrische Untersuchung der Borsäure	39
E. PUNGOR und I. KONKOLY THEGE: Flammenphotometrische Untersuchung der atomaren Emissionen, I. Flammenphotometrische Eigenschaften der Silbersalze	235
E. PUNGOR und J. TROMPLER: Untersuchungen von Redoxreaktionen auf kinetischem Wege, I. Verhalten des Systems Wasserstoffperoxyd—Peroxymonoschwefelsäure gegenüber Mangan(II)-Ionen	243
M. RÁKOSI s. R. BOGNÁR	217
A. REICH s. T. ERDEY-GRÚZ	429
I. SAFARIK s. T. ERDEY-GRÚZ	159, 201
G. SCHAY, I. HALÁSZ, F. NAGY, GY. SZÉKELY and S. SZŐNYI: Untersuchungen auf dem Gebiet der physikalischen Adsorption	181
F. SOLYMOSI s. L. J. CSÁNYI	9, 19, 257, 275
F. SZABADVÁRY s. L. ERDEY	335
GY. SZÉKELY s. G. SCHAY	181
S. SZŐNYI s. G. SCHAY	181
J. TÓTH s. L. GRÁF	403
J. TROMPLER s. E. PUNGOR	243
GY. VARSÁNYI: Analysis of the Near Ultraviolet Absorption Spectra of para-, meta- and ortho-Chlorofluorobenzene Vapours	347
K. VUKOV: Untersuchungen über die Rolle des Pektins und Dextrans bei der Filtration von Zuckerfabrikssäften	71
F. WESSELY: Über Methoden zur Konstitutionsbestimmung von Peptiden	141
A. WIEG s. J. HOLLÓ	307
M. WINDHOLZ s. Á. GERECS	231
G. ZEMPLÉN und I. DÓRY: Die Gewinnung von Pyrokatechin aus Teerölen	397
G. ZEMPLÉN, L. MESTER und L. PALLOS: Partielle Acylierung des Fisetols und des ω -Oxy-chloracetophenons, II. Mesylierung	99
GY. ZÖLLNER and J. MARTON: Preparation of Ethylaniline and Its Derivatives by Vapour Phase Alkylation	283

СОДЕРЖАНИЕ

Acta Chim. Hung.

Tomus 13. Fasc. 1—4

Дь. Альмашиши и И. Дежэ: Применение титрованного раствора метилоранжа в микроаналитике: гелиантометрия. Гелиантометрический объемный микрометод определения железа (II) и перекиси водорода	59
Э. Баньаи см. Л. Эрдеи	453
Д. Беке, К. Харшани и Д. Корбонич: Новая реакция замыкания изохинолинового кольца. I.	377
Р. Богнар и М. Ракоши: Флавоноиды, IV. Восстановление флаванона и 2'-оксигалкона	217
Дь. Варшани: Система близких полос ультрафиолетового спектра поглощения паров изомеров хлорфторбензола	347
Ф. Вессели: О методах определения структуры пептидов	141
А. Виг см. Я. Холло	307
М. Виндохольц см. А. Гереч	217
К. Вуков: Исследования о роле пектина и декстрана в фильтрации соков в сахарной промышленности	71
Л. Граф и Й. Тот: Об адсорбционном понимании газовой хроматографии	403
А. Гереч и М. Виндохольц: Получение нескольких бензольных производных глюкопиранозила (краткое сообщение)	231
И. Дежэ см. Дь. Альмашиши	59
И. Дэри см. Г. Земплен	397
Г. Земплен и И. Дэри: Получение пирокатехина из дегтярных масел	397
Г. Земплен, Л. Мештер и Л. Паллош: Частичное ацилирование физетола и -оксифлор-ацетофенона. II. Мезилирование	99
Й. Каламар см. Ф. Хорак	103
А. Киш и Й. Часар: Данные к поглощению света комплексов хелата, II. Механизм поглощения света комплексов ацетилацетона	49
И. Конколь Теге см. Э. Пунгор	1, 39, 235
Д. Корбонич см. Д. Беке	377
К. Коцка и Г. Фодор: Подтверждение механизма миграции ацила $\text{H} \rightleftharpoons \text{O}$ синтезом. Получение и перегруппировка промежуточного продукта 2,5-дифенил-3,4-диметил- μ -гидрокси-1,3-оксазолидина	83

К. Коцка и Г. Фодор: Стереохимическое прохождение превращения 2-уреидо-спиртов в оксазолидины, II. Перегруппировка в И-тио-уреидо-спирты	89
Э. Куглер см. Т. Эрдеи-Груз	429
А. Кунц и И. Тот: Исследования в области нитрования с помощью нитрующей кислотной смеси, I. Нитрокрахмал. Длительность нитрования. Деградация	385
Ф. Кэрэши: О некоторых свойствах муравьинокислых меди и серебра	107
Т. Лендвел см. Я. Холло	307
Й. Мартон см. Дь. Цэллер	283
Л. Мештер см. Г. Земплен	99
Ф. Надь см. Г. Шай	181
Л. Паллош см. Г. Земплен	99
Ф. Паулик и Л. Эрдеи: Новые достижения в области дифференциальной термогравиметрии	117
Ф. Паулик см. Л. Эрдеи	453
Э. Пунгор и И. Конколь Тэге: Изучение молекулярных полосатых спектров испускания с помощью пламенного фотометра, I. Пламенно-фотометрические качества солей меди	1
Э. Пунгор и И. Конколь Тэге: Изучение молекулярных полосатых спектров испускания с помощью пламенного фотометра, II. Изучение борной кислоты пламенным фотометром	39
Э. Пунгор и И. Конколь Тэге: Изучение атомных эмиссий с помощью пламенного фотометра, I. Пламенно-фотометрические особенности солей серебра	235
Э. Пунгор и И. Тромплер: Изучение окислительно-восстановительных реакций кинетическим путем, I. Поведение системы перекись водорода-моноперсерная кислота относительно ионов марганца (II)	243
М. Ракоши см. Р. Богнар	217
А. Рейх см. Т. Эрдеи-Груз	429
Рецензия книг	233
Ф. Сабадвари см. Л. Эрдеи	335
Дь. Секель см. Г. Шай	181
Ш. Сэньи см. Г. Шай	181
И. Тот см. Л. Граф	403
Й. Тромплер см. Э. Пунгор	243
Г. Фодор см. К. Коцка	83, 89
А. Фэлди см. З. Фэлди	111
З. Фэлди, Т. Фэлди и А. Фэлди: Присоединение сероводорода к нитрильной группировке арилсульфонилцианаминов с помощью тиосульфокислоты	111
Т. Фэлди см. З. Фэлди	111
И. Халас см. Г. Шаи	181
К. Харшаньи см. Д. Беке	377
Я. Холло, Дь. Эмбер, Г. Лендел и А. Виг: Исследование паро-жидкостного равновесия четвертичной системы этанол-гептан-толуол-анилин	307

Ф. Хорак и И. Каламар: Исследование ароматических альдегидов ряда бензальдегида. Хроматография на бумаге и влияние замещения на величины R_F (краткое сообщение)	103
Дь. Целльнер и Й. Мартон: Получение этиланилина и его производных каталитическим алкилированием в паровой фазе	283
Л. Й. Чани и Ф. Шольмоши: Данные к аналитике перекисных соединений, I. Групповое определение перекисных соединений	9
Л. Й. Чани и Ф. Шольмоши: Данные к аналитике перекисных соединений, II. Индукционные реакции, возникающие в процессе анализа системы $H_2O_2-H_2SO_4$..	19
Л. Й. Чани и Ф. Шольмоши: Данные к аналитике перекисных соединений, III. Цериметрическое определение перекиси водорода, пероксисерной кислоты (кислоты Каро) и пероксисерной кислоты в смеси	257
Л. Й. Чани и Ф. Шольмоши: Данные к аналитике перекисных соединений, IV. Цериметрическое определение перекиси водорода и пероксиуксусной кислоты, а также перекиси водорода и перокси-фосфорных кислот в смеси	275
Й. Часар см. А. Киши	49
Г. Шац, И. Халас, Ф. Надь, Дь. Секель и Ш. Сэньи: Исследование по физической адсорпции	181
И. Шафарик см. Т. Эрдеи-Груз	159, 201
Ф. Шольмоши см. Л. Й. Чани	9, 19, 257, 275
Дь. Эмбер см. Я. Холло	307
Л. Эрдеи, Э. Баньяи и Ф. Паулик: Применение осадочнообменных реакций в аналитической химии, IV. Ионнообменные реакции	453
Л. Эрдеи и Ф. Сабадвари: Фотометрический метод определения ванадия и хрома с помощью вариамин-синего	335
Л. Эрдеи см. Ф. Паулик	117
Т. Эрдеи-Груз, Э. Куглер и А. Рейх: О механизме перемещения ионов водорода и гидроксила, I. Электропроводность и внутреннее трение соляной кислоты, едкого калия и хлористого калия в смесях метилового спирта и воды при 5 и 25°	429
Т. Эрдеи-Груз и И. Шафарик: Влияние катионов на поляризационный потенциал платиновых анодов, собственно на перенапряжение кислорода	159
Т. Эрдеи-Груз и И. Шафарик: Влияние переменного тока на перенапряжение кислорода на платиновом аноде в растворе серной кислоты, I.	201
Б. Ямбор: Исследование обратимости окислительно-восстановительной системы трифенилтетразолий-хлорид/формазан	293

FLAMMENPHOTOMETRISCHE UNTERSUCHUNG DER AN MOLEKÜLBANDEN GEMESSENEN EMISSIONEN, I.

FLAMMENPHOTOMETRISCHE EIGENSCHAFTEN DER KUPFERSALZE

E. PUNGOR und I. KONKOLY THEGE

(Institut für Anorganische und Analytische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 28. Oktober 1955*

Bezüglich der flammenphotometrischen Messung besteht ein wesentlicher Unterschied zwischen den Eigenschaften der Atomemissionen und der an Molekülbänden gemessenen Emissionen. Die bei der Messung der Atomlinien beobachteten Gesetzmäßigkeiten wurden an anderer Stelle erörtert [1—3]. Die auf dem Gebiete der Molekülbänden gewonnenen Erfahrungen sind in den die flammenphotometrische Emission des Magnesiums und der Erdalkalimetalle behandelnden Werken zu finden [4, 5]. Es ist eine Folge der unterschiedlichen Anregungen, daß die an den Molekülbänden gemessenen Emissionen sich grundsätzlich von den Atomemissionen abheben. Es wurde daher für notwendig gefunden, die Eigenschaften der Molekülemissionen mit Bandenstruktur auf Grund unserer bisherigen Kenntnisse systematisch zu untersuchen, wofür zahlreiche geeignete Modelle gefunden werden können. Die Erdalkalimetalle und das Magnesium kommen für diesen Zweck in erster Linie in Betracht. Über diese Metalle wurde teilweise schon berichtet, teilweise aber sind unsere Untersuchungen noch im Gange. Hinsichtlich der theoretischen Fragen der Flammenphotometrie wurde es für zweckmäßig gehalten, außer den oben genannten Metallen auch die flammenphotometrischen Eigenschaften einiger Übergangsmetalle zu untersuchen. Als erstes Modell wurde das Kupfer gewählt, da dessen Emission in Flamme in der Gegenwart von Haloiden wohl bekannt ist, und seine flammenphotometrische Verwendung zu erwarten ist.

Das Kupfer zeigt eine Atomemission bei 324 und 327 μ . Diese Emission ist in der von uns verwendeten Wasserstoff-Sauerstoffflamme geringfügig, und die Messung wird auch durch den Umstand gestört, daß die Eigenemission der Wasserstoff-Sauerstoffflamme in diesem Wellenlängenbereich infolge der wegen der kleinen Emission weit geöffneten optischen Blende beträchtlich ist. Die Untersuchungen wurden deshalb nur an den Molekülbänden durchgeführt.

Die flammenphotometrische Bestimmung des Kupfers wurde von einigen Autoren untersucht [6—9]. Die Messungen wurden meistens an der Atomemission des Kupfers vorgenommen. Als Ziel dieser Untersuchung wurde nicht

* Vorgelegt von L. ERDEY am 24. Mai 1957.

die Entwicklung eines neuen analytischen Verfahrens erstrebt, vielmehr wurde im Laufe unserer Messungen die Absicht verfolgt, die in der Flamme auftretende Bandenemission des Kupfers und deren Eigenschaften zu studieren.

Die Untersuchungen wurden mit Hilfe eines Beckmannschen Flammenphotometers mit einem Zerstäubungsbrenner ohne Nebelkammer vorgenommen [10]. Die vor dem optischen System des Spektrophotometers befindliche Blende wurde während der Messungen 0,5 mm breit geöffnet.

Zu den Messungen wurde $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ *pro analysi* verwendet.

Versuchsergebnisse

Als erste Aufgabe unserer flammenphotometrischen Studien wurden die bei verschiedenen Anionen auftretenden flammenphotometrischen Emissionen des Kupfers auf dem Gebiete des sichtbaren Spektrums aufgenommen. Unsere Messungen sind in Abb. 1 dargestellt, woraus die Spektren der Kupfersulfat-

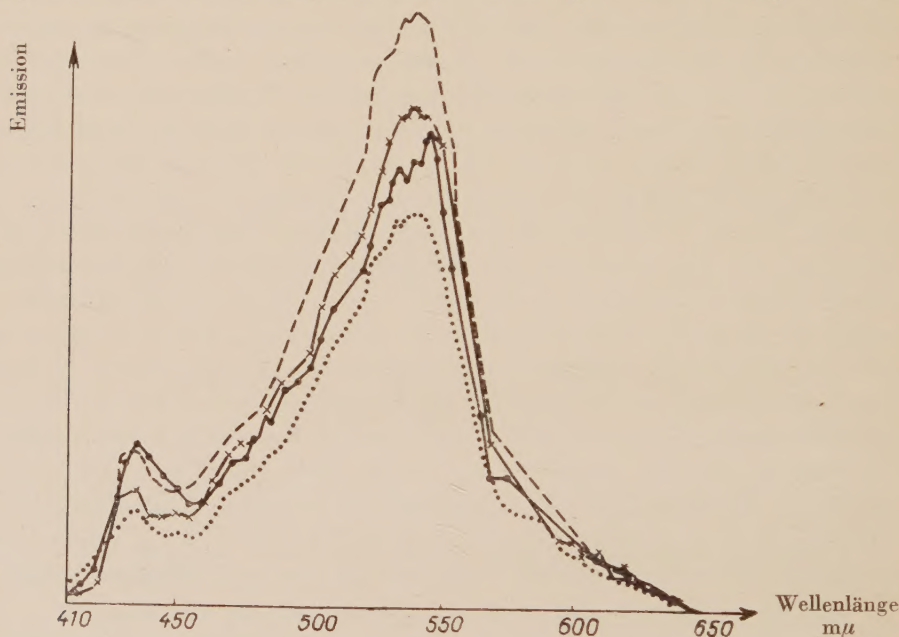


Abb. 1. Emissionsspektrum von $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

- $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in molarer Essigsäure
- x—x—x $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in molarer Perchlorsäure
- $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in molarer Schwefelsäure
- · — · — $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

lösung und die der mit Schwefelsäure, Essigsäure und Perchlorsäure bis zu einer Konzentration vom 1 Mol/Lit vermengten Kupfersulfatlösungen ersichtlich sind. Der Charakter des Spektrums ist in all diesen Fällen annähernd der gleiche geblieben, und dies weist darauf hin, daß die Emission, unabhängig von der Natur des Anions, von derselben Molekülart hervorgerufen wird. Es ist höchst wahrscheinlich, daß es das Kupferoxydmolekül ist, das bei der flammenphoto-

metrischen Anregung der verschiedenen Kupfersalze emittiert. Unsere Messergebnisse stimmen mit den Angaben der Literatur überein [11]. Aus den Kurven der Abb. 1 geht deutlich hervor, daß die absoluten Werte der Emissionen bei den verschiedenen Anionen Änderungen erfahren. Bei dem bei einer Wellenlänge von $538\text{ m}\mu$ liegenden Emissionsmaximum wird die größte Erniedrigung der Emission durch die $1\text{m H}_2\text{SO}_4$ hervorgerufen, während die stärkste Erhöhung der Emission bei der 1m Essigsäure beobachtet werden kann. In der Gegenwart von Perchlorsäure erfährt das Spektrum lediglich eine geringfügige Änderung. Im letzteren Falle nimmt das bei einer Wellenlänge von $435\text{ m}\mu$ liegende Maximum im Vergleich zu den anderen zu, während das bei einer Wellenlänge von $538\text{ m}\mu$ liegende Maximum deformiert und das Maximum zu $546\text{ m}\mu$ verschoben wird.

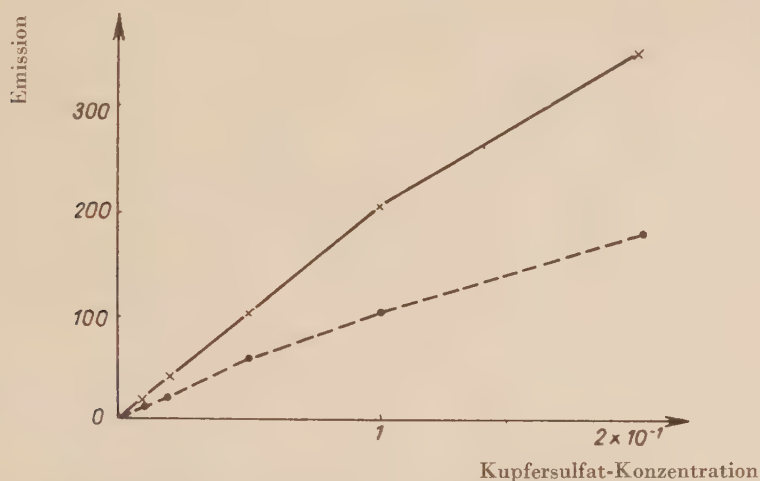


Abb. 2. Emission des Kupfersulfates bei $538\text{ m}\mu$ in Abhängigkeit von der Temperatur
 — bei 2660° , - - - - - bei 1880°C

Die Emission der Kupfersulfatlösungen hängt von deren Konzentration nahe linear ab. Bei den konzentrierteren Kupfersulfatlösungen biegt die Kalibrationskurve ein wenig abwärts. Dies geht deutlich hervor aus Abb. 2, in der die bei einer Wellenlänge von $538\text{ m}\mu$ gemessene Emission der Kupfersulfatlösung dargestellt wurde, wobei die Messungen bei zwei Temperaturen vorgenommen wurden. (Die Flamme höherer Temperatur wurde mit einem Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff, während die von niedrigerer Temperatur mit einem Gemisch aus Wasserstoff und 50% Stickstoff enthaltendem Sauerstoff hergestellt. Die Flamme im ersteren Fall betrug ungefähr 2700°C , während die Flammentemperatur im letzteren Fall bei ungefähr 1850°C lag.)

Für die verschiedenen Anionen wurden in der Folge die Kalibrationskurven des Kupfers aufgenommen. Bei der höheren und auch bei der niedrigeren Temperatur wurden die folgenden eindeutigen Ergebnisse erhalten: Die Emission des Kupfersulfats wurde durch das Perchlorat und noch mehr durch das

Acetat erhöht. Durch das Chlorid nahm die Emission des Kupfersulfats bei beiden Temperaturen ab, während durch die Sulfatanionen sich die Emission noch in höherem Maß als durch die Chloridionen erniedrigte (siehe Abb. 3 und 4).

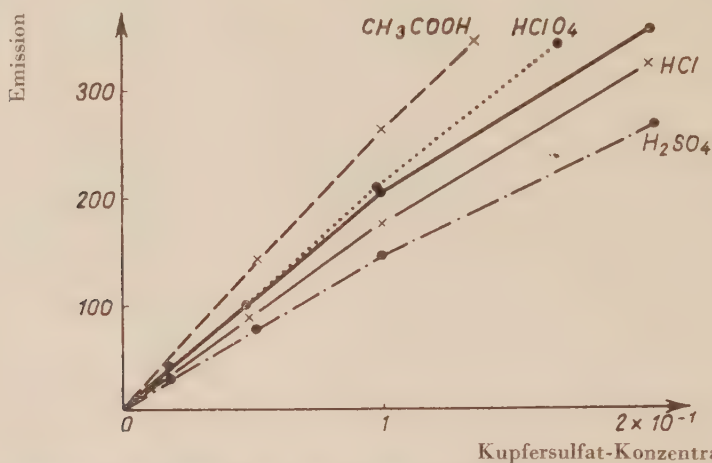


Abb. 3. Emission des Kupfersulfats bei 538 m μ in Gegenwart von verschiedenen Anionen, bei 2660° C

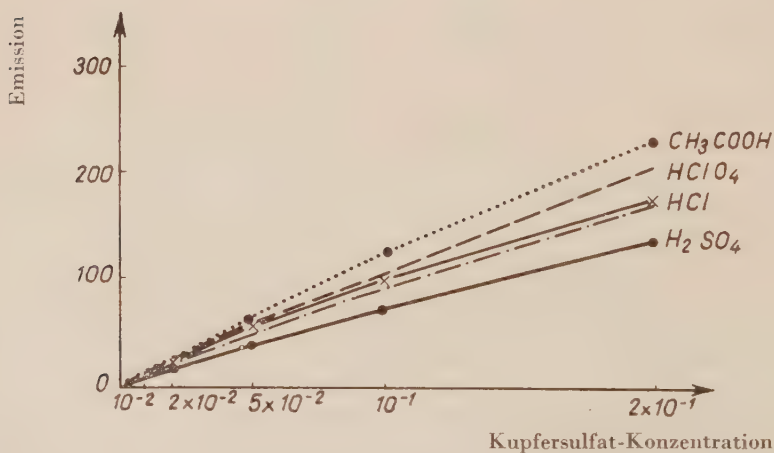


Abb. 4. Emission des Kupfersulfats bei 538 m μ in Gegenwart von verschiedenen Anionen, bei 1850° C

Es wurden Untersuchungen auch bezüglich der Emissionen in Gegenwart von Ammoniak durchgeführt. Die Emission des Amminkomplexes des Kupfers ändert sich verglichen mit der Emission des Kupfersulfats nicht wesentlich.

Die flammenphotometrischen Messungen der Kupfersalze in der Gegenwart von Alkohol, sowie in der Gegenwart von Alkohol und Perchlorsäure

bildeten den Gegenstand einer besonderen Untersuchung. Die Versuchsergebnisse sind in Abb. 5 dargestellt. Man ersieht aus der Abbildung, daß die Emission des Kupfers in der Gegenwart von Alkoholen durch ein Maximum geht, unabhängig davon, ob in der Lösung Methyl- oder Äthylalkohol verwendet wurde. In Richtung zu den höheren Alkoholkonzentrationen nimmt die Löslichkeit des $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ab und scheidet diese Substanz aus der Lösung aus. Aus diesem Grund mußten die Messungen bei niedrigen Alkoholkonzentrationen abgebrochen werden. Wurden die Messungen in der gleichzeitigen Gegenwart von Äthylalkohol und Perchlorsäure vorgenommen, so breitete sich das Intervall

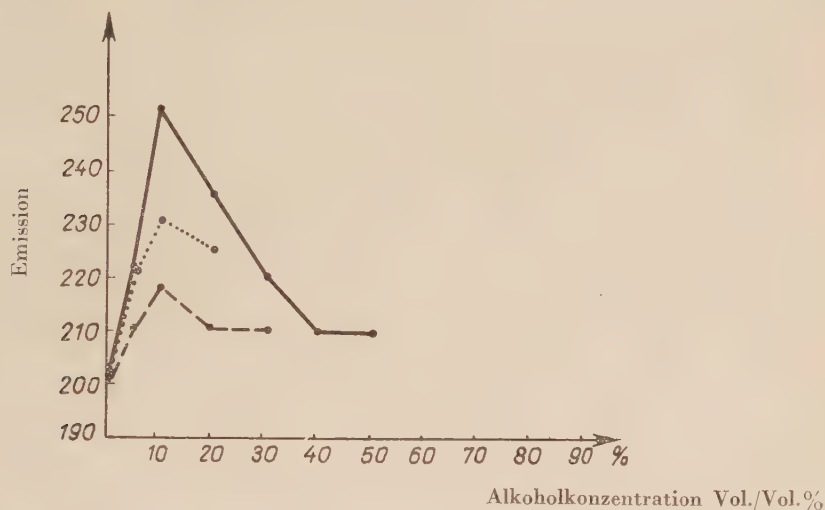


Abb. 5. Emission von 10^{-1} mol/l Kupfersulfat in Gegenwart von Äthylalkohol und Perchlorsäure bei 538 m μ . Spaltbreite 0,5 mm, pH_2 5, pO_2 17.

— In Gegenwart von Äthylalkohol und Perchlorsäure
 In Gegenwart von Äthylalkohol
 ----- In Gegenwart von Methylalkohol

der Alkoholkonzentration aus, da die Löslichkeit des Kupfersulfats in der sauren Lösung zunahm. Gleichzeitig konnte man beobachten, daß das bei niedrigen Alkoholkonzentrationen auftretende Maximum höher als das ohne Perchlorsäure liegt, nach dem Maximum fällt jedoch die Kurve steiler als die ohne Perchlorsäure herab. Entlang der vorderen Strecke der Kurve nimmt die Emission aus dem Grunde steiler zu, weil die innere Reibung der alkoholischen wässrigen Lösungen in der Gegenwart von Perchlorsäure langsamer als ohne Perchlorsäure zunimmt. Die Oberflächenspannung der alkoholischen wässrigen Lösungen gelangt daher mehr zur Geltung, und demzufolge nimmt der Wirkungsgrad der Zerstäubung zu. Bei höheren Alkoholkonzentrationen wird jedoch durch die Erhöhung der Temperatur — und zu diesem Effekt trägt neben der Verbrennung der Alkohole auch die Zersetzung der Perchlorsäure bei — die thermische Zersetzung des Kupferoxyds befördert.

Die in unserem vorliegenden Studium enthaltenen Feststellungen fügen sich gut in die Versuchsergebnisse ein, die im Laufe unserer bisherigen Untersuchungen über die flammenphotometrische Verwendung der Molekülbanden beobachtet wurden. Die Anomalie, die bei der Kupfersulfatlösung beobachtet werden kann, als seine Kalibrationskurve in Richtung der höheren Kupfersulfat-Konzentrationen gegen die Abszisse abwärtsbiegt, kann durch die emissionsverringernenden Wirkung der Sulfationen erklärt werden. Die Ursache dieser Emissionsverringernung kann im Sinne der bei der flammenphotometrischen Untersuchung des Magnesiums gewonnenen Erfahrungen darauf zurückgeführt werden, daß das bei hohen Sulfation-Konzentrationen sich in der Flamme bildende Kupfersulfatmolekül mit einer geringeren Geschwindigkeit Kupferoxydmoleküle erzeugen kann, als die Kupfersalze, die sich in Gegenwart der sonstigen Anionen im Laufe der Eintrocknung bilden.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde das flammenphotometrische Verhalten der Kupfersalze untersucht und die Wirkung, die die verschiedenen Anionen auf die molekulare Emission-bande des Kupferoxyds ausüben, festgestellt. Es wurden auch Untersuchungen in Gegenwart von Alkoholen durchgeführt. Die erhaltenen Versuchsergebnisse werden auf Grund der früher entwickelten Anschauungen über flammenphotometrische Vorgänge erklärt.

LITERATUR

1. E. PUNGOR und E. ZAPP: *Magy. Kém. Folyóirat* **61**, 117, (1955); *Acta Chim. Hung.* **7**, 185 (1955).
2. E. PUNGOR und E. ZAPP: *Act. Chim. Hung.* **10**, 179 (1956).
3. E. PUNGOR und I. KONKOLY THEGE: *Acta Chim. Hung.* (in Druck)
4. E. PUNGOR und A. HEGEDÜS: *Magyar Kémiai Foly.* **61**, 308 (1955).
5. E. PUNGOR und I. KONKOLY THEGE: *Acta Chim. Hung.* **11**, 23 (1957).
6. M. GOUY: *Ann. Chim. Phys.* **18**, 5, 5 (1879).
7. H. LUNDEGARDH und T. PHILIPSON: *Lantbrukshöskol. Ann.* **5**, 249 (1938).
8. J. HEYES: *Deutsches Patent* No. 664 233 (1938).
9. H. PALLMANN und A. HASLER: *Mitt. Geb. Lebensmitteluntersuch. Hyg.* **31**, 190 (1940).
10. E. PUNGOR und A. HEGEDÜS: *Magy. Kém. Lapja* **9**, 178 (1954).
11. R. W. B. PEARSE und A. G. GAYDON: *The Identification of Molecular Spectra* (Chapman and Hall Ltd., London) 1950, p. 128.

INVESTIGATION BY FLAME PHOTOMETRY OF EMISSIONS MEASURED IN MOLECULE BANDS, I

Flame photometric properties of copper salts

E. PUNGOR and I. KONKOLY THEGE

(*Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, L. Eötvös University, Budapest*)

Received October 28, 1955

S u m m a r y

Investigations of the behaviour of copper salts in flame photometry showed the action of different anions on the molecular emission band of copper oxide. Investigations were also carried out in the presence of various alcohols. The results obtained are interpreted with the use of the theory on the processes occurring in flame photometry earlier evolved by the authors.

ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛОСАТЫХ СПЕКТРОВ ИСПУСКАНИЯ С ПОМОЩЬЮ ПЛАМЕННОГО ФОТОМЕТРА, I.

Пламеннофотометрические качества солей меди

Э. ПУНГОР и И. КОНКОЛЬ ТЭГЕ

(Институт неорганической и аналитической химии Университета им. Л. Этвеша, г. Будапешт) 1

Поступило 28. октября 1955

Р е з ю м е

Авторы изучали поведение медных солей при испытании их пламенным фотометром и установили, какое влияние оказывают различные анионы на полосе молекулярного спектра испускания окиси меди. Исследования провели также и в присутствии спирта. Полученные результаты объясняют согласно воззрению, создавшемуся у них ранее о пламеннофотометрических процессах.

Dozent Dr. Ernő PUNGOR }
Frl. Ilona KONKOLY THEGE } Budapest, VIII., Múzeum körút 4/b

BEITRÄGE ZUR ANALYSE DER PEROXYVERBINDUNGEN, I.

KONSTITUTIONSBESTIMMUNG DER PEROXYVERBINDUNGEN

L. J. CSÁNYI und F. SOLYMOŠI

(*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität, Szeged*)

Eingegangen am 26. November 1955*

Unter den für die Bestimmung der Peroxy-Verbindungen mitgeteilten zahlreichen Verfahren erwiesen sich nur einige zur praktischen Anwendung geeignet und auch diese sind nicht in allen Fällen von zufriedenstellender Genauigkeit. Die Ursache hierfür liegt vorwiegend in den Eigenschaften der Peroxy-Verbindungen. Zahlreiche Tatsachen beweisen, daß die Peroxy-Verbindungen gegen Spuren von Verunreinigungen, bzw. gegen das pH des Mediums äußerst empfindlich sind. Dieser Umstand kann die Reproduzierbarkeit des Verfahrens in großem Maße vermindern. Auch kommt es oft vor, daß einige Methoden nur in den Händen ihrer Bearbeiter zu genauen Ergebnissen führen. Dies ist auch verständlich, denn die Autoren besitzen größere Erfahrungen und verwenden zahlreiche, scheinbar unbedeutend kleine, in den Vorschriften nicht erwähnte Kunstgriffe. So ist z. B. bei der sehr einfachen Bestimmung des Wasserstoffperoxyds mittels Kaliumpermanganats die Meßgeschwindigkeit vom Gesichtspunkt der Genauigkeit der Ergebnisse nicht indifferent.

Eine andere Ursache der Bestimmungsschwierigkeiten ist, daß die Vorschriften gewöhnlich nur für reine Stoffe gelten. Dagegen müssen die Analysen in der Praxis oft in Anwesenheit von fremden Stoffen durchgeführt werden. Dies macht eine Abänderung der Vorschriften nötig und dies bedeutet, daß mit der angegebenen Methode Ergebnisse von befriedigender Genauigkeit nicht mehr zu gewinnen sind.

Die erwähnten Gesichtspunkte genügen um zu beleuchten, daß die Analyse der Peroxy-Verbindungen mit der größten Vorsicht ausgearbeitet werden muß. Es muß getrachtet werden alle Fehlermöglichkeiten aufzudecken und in Zukunft zu vermeiden. In einigen Mitteilungen wird über unsere Ergebnisse berichtet, die wir bei qualitativer und quantitativer Bestimmung der Peroxy-Verbindungen erhalten haben.

* Vorgelegt von Z. G. SZABÓ am 24. Mai 1957.

Bemerkungen zur Riesenfeld—Liebhafskyschen Probe

In Verbindung mit dem Erkennen der Peroxy-Verbindungen hat sich schon seit langem die Notwendigkeit des Auffindens einer Reaktion ergeben, welche die Unterscheidung der »echten« von den Anlagerungs-Peroxyverbindungen ermöglicht. Um die Jahrhundertwende haben RIESENFELD und REINHOLD [1] eine Methode vorgeschlagen, die eine Unterscheidung zwischen Kaliumperoxydikarbonat- und Natriumkarbonat-Perhydrat gestattet.

Die Probe wurde folgendermaßen durchgeführt: 10 g Kaliumjodid wurden in 30 ml Wasser gelöst und der Lösung 0,1—0,3 g des zu prüfenden Stoffes zugegeben. War die zugegebene Verbindung eine »echte« Peroxy-Verbindung, so stellten sie gleichzeitig mit der Auflösung der Substanz eine starke Jodausscheidung fest, wenn dagegen das Wasserstoffperoxyd nur eine lockere Anlagerungsverbindung bildete, blieb die Jodausscheidung aus, zugleich war eine starke Gasentwicklung in der Lösung zu beobachten.

Mit Hilfe dieser Reaktion haben RIESENFELD und REINHOLD festgestellt, daß bei der anodischen Oxydation der Kaliumkarbonat-Lösung sich Kaliumperoxydikarbonat bildet, während die durch Kristallisieren einer Natriumkarbonat und Wasserstoffperoxyd enthaltenden Lösung gewonnene Verbindung — im Gegensatz zu der Behauptung von TANATAR — eine Anlagerungs-Peroxyverbindung ist (Natriumkarbonatperhydrat). Die Mitteilung dieser Ergebnisse leitete eine ausgedehnte Polemik zwischen RIESENFELD und TANATAR [2] ein, die zu dem nützlichen Ergebnis führte, daß RIESENFELD mit seinem Mitarbeiter MAU [3] bewiesen, daß diese Konstitutionsreaktion nicht nur bei den Peroxykarbonaten anwendbar sei, sondern auch die richtige Entscheidung über die Struktur des Kaliumperoxydisulfats und Natriumsulfat-Kristall-Wasserstoffperoxyds ermöglicht. Die Untersuchungen von TANATAR haben von anderer Seite die Aufmerksamkeit darauf gelenkt, daß hinsichtlich des Gelingens der Probe die Wasserstoffionen-Konzentration sehr wesentlich ist. Die Polemik führte übrigens betreffs der Peroxy-Karbonate eine Entscheidung nicht herbei.

Die die Strukturprobleme entscheidende Reaktion beschäftigte auch andere Forscher. So stellten z. B. LE BLANC und ZELLMANN [4] fest, daß die in einer konzentrierten Kaliumjodidlösung auf die Wirkung der untersuchten Peroxy-Verbindung zu beobachtende Sauerstoffentwicklung eine sichere Auskunft darüber gibt, daß das Wasserstoffperoxyd in lockerer Bindung vorhanden ist.

KRAUSS und OETTNER [5] haben die RIESENFELDSche Konstitutionsreaktion kritisiert und ihre Auffassung veröffentlicht, nach welcher die durch den geprüften Stoff bewirkte Jodausscheidung nicht von der Anwesenheit einer »echten« oder Anlagerungs-Peroxyverbindung abhängt, sondern, ob das Reaktionsgemisch sauer, neutral, oder alkalisch ist. Um die Richtigkeit ihrer Behauptung zu beweisen, haben sie mehrere Reaktionen geprüft, auf Grund derer sie sich dahin äußerten, daß die RIESENFELDSche Probe nicht geeignet ist, die Konstitutionsfragen zu entscheiden, wenn zu diesem Zwecke die Jodausscheidung in

Betracht gezogen wird. Die Entscheidung ist mit größerer Sicherheit auf Grund der Sauerstoffentwicklung zu treffen.

Kurz danach wurden die Behauptungen von KRAUS und OETTNER von LIEBHAFSKY [6] kontrolliert und auf Grund kinetischer Untersuchungen festgestellt, daß die RIESENFELDSche Probe entgegen der Auffassung von KRAUS und OETTNER zur Entscheidung der Konstitutionsprobleme geeignet ist, wenn dafür gesorgt wird, daß das pH der reagierenden Lösungen streng um 7 bleibe. Zu diesem Zwecke muß die Kaliumjodidlösung gepuffert werden, wozu sich primäre und sekundäre Phosphatlösungen gut eignen. Nach seiner Feststellung setzt die das Wasserstoffperoxyd in stabiler Bindung enthaltende Substanz bei einer Acidität von pH 7 Jod frei, während das freie Wasserstoffperoxyd, oder eine Peroxy-Verbindung, bei deren Lösung Wasserstoffperoxyd entsteht, anfangs eine geringe Menge von Jod entstehen läßt, welches eine katalytische Zersetzung des anwesenden Wasserstoffperoxyds bewirkt. Die auftretende Sauerstoffentwicklung beweist, daß eine Anlagerungs-Peroxyverbindung vorliegt.

Um die Probe sicher zu machen, schlägt genannter Autor auch einen Vergleich in der Weise vor, daß er zu der gepufferten Lösung des konzentrierten Kaliumjodids eine hinreichende Menge Wasserstoffperoxyd gibt, welche die stationäre Jodkonzentration einstellt. Dann teilt er die Lösung in zwei Hälften. In eine der Epruvetten kommt die zu prüfende Substanz, in die andere destilliertes Wasser, um die beiden Volumina auszugleichen. Ein Vergleich der Farbe der beiden Proben ermöglicht eine sichere Entscheidung.

Die RIESENFELDSche Probe wurde in der von LIEBHAFSKY vorgeschlagenen Form in der Arbeit von SCHWARTZ und HEINRICH [7] zur Klarstellung der Konstitutionsprobleme zahlreicher Verbindungen angewandt. Mit Hilfe der Probe wurde festgestellt, daß die Peroxytitansäure bzw. ihr Kaliumsalz, die Peroxyzirkonsäure, sowie das blaue Ammoniumperoxychromat »echte« Peroxy-Verbindungen sind, während die Peroxy-Germanate, die Derivate des Thoriums, als Kristall-Wasserstoffperoxyd betrachtet werden können.

JAHR und LOTHER [8] beschäftigten sich bei der Untersuchung der Peroxy-Wolframate mit der RIESENFELD—LIEBHAFSKYSchen Probe. Vor ihren Untersuchungen fanden ROSENHEIM und Mitarbeiter [9] mit Hilfe der RIESENFELDSchen Probe bezüglich der Zusammensetzung der Tetraperoxy-(1 : 2) Wolframate, daß nur die Hälfte der anwesenden vier aktiven Sauerstoffatome in »echter« Peroxy-Verbindung vorhanden sei, während die übrigen Kristall-Wasserstoffperoxyd bilden. Die Untersuchungen von JAHR und LOTHER weisen darauf hin, daß ROSENHEIM und Mitarbeiter ihre Ergebnisse deshalb erhielten, weil sie in alkalischer Lösung arbeiteten. Besitzt die Kaliumjodidlösung den pH-Wert von 6,15, so scheiden etwa 90% der anwesenden vier aktiven Sauerstoffatome Jod aus, gegen pH 7 beträgt die Jodausscheidung 85%, bei pH 8,2 sinkt sie auf 49%. Diese Ergebnisse führten zu der Feststellung, daß die RIESENFELD—LIEBHAFSKYSche Probe wegen ihrer großen pH-Empfindlichkeit nur wenig geeignet ist, in Konstitutionsproblemen sicher zu entscheiden.

Kürzlich haben PARTINGTON und FATHALLAH [10] bei der Untersuchung der Alkaliperoxykarbonate festgestellt, daß die auf Grund der RIESENFELD-schen Probe getroffene frühere Entscheidung nicht stichhaltig ist, und die von TANATAR hergestellte Verbindung vermutlich der Gruppe der »echten« Peroxy-Verbindungen angehört.

Die obigen Ausführungen zeigen sehr deutlich, daß die Frage recht verwickelt ist und auch heute noch als ungelöst betrachtet werden muß. Die Ursache hierfür liegt größtenteils darin, — worauf auch schon LIEBHAFSKY hingewiesen hat — daß die Peroxy-Verbindungen voneinander nicht scharf abzugrenzen sind, und ihre Gruppe zahlreiche Verbindungen mit Übergangseigenschaften enthält. Die andere beträchtliche Schwierigkeit besteht in der großen Zersetzlichkeit der meisten Peroxyverbindungen. Infolgedessen kann auch aus »echten« Peroxy-Verbindungen eine ansehnliche Menge freien Wasserstoffperoxyds entstehen. Demzufolge müssen die erhaltenen Daten mit anderen Methoden streng kontrolliert werden.

Andererseits ist hinsichtlich des Verhaltens der einzelnen Peroxy-Verbindungen nicht der Umstand entscheidend, ob es sich um »echte« oder Anlagerungsprodukte handelt, sondern in was für einer Bindung das Wasserstoffperoxyd in dem Molekül anwesend ist. Es ist bekannt, daß sich die Peroxyde von dem Hydroperoxyd und von Peroxydisäuren wesentlich unterscheiden. Eben deshalb muß nicht nur die Frage beantwortet werden, ob es sich um »echte« oder Anlagerungs-Peroxyverbindungen handelt, sondern auch welcher Gruppe die »echte« Peroxy-Verbindung angehört, d. h. ob wir es mit Peroxyd ($-O \cdot O-$ Bindung), Hydroperoxyd ($-OOH$ Gruppe) oder Peroxydisäure zu tun haben. Es ist selbstverständlich, daß erhöhte Ansprüche das Problem noch mehr erschweren. Infolgedessen ist auch nicht zu erwarten, daß die Frage mit einer einzigen Reaktion beantwortet werden kann. Stark erschwert wird die Lösung der Frage durch die Gleichgewichtsreaktionen, die beim Lösen des geprüften Stoffes in Wasser fast immer auftreten. Deshalb müssen die Untersuchungen schon mit der trockenen Substanz begonnen werden.

Wir schlagen für die qualitative Untersuchung der Peroxyverbindungen das im folgenden beschriebene Verfahren vor.

1. Probe mit der festen Substanz

WILLSTÄTTER [11] teilte mit, daß beim Schütteln der Anlagerungsverbindungen des Wasserstoffperoxyds, d. h. der Kristall-Wasserstoffperoxyde mit einem wasserfreien Lösungsmittel, wie z. B. Äther, das Wasserstoffperoxyd abgespalten und in Äther gelöst wird. Das Ausschütteln in Äther ist ziemlich schnell durchzuführen und verläuft in einigen Fällen quantitativ. Nach dem Abtrennen des Äthers von der festen Substanz kann das Wasserstoffperoxyd in Wasser zurückgeschüttelt und bestimmt, oder falls uns seine Quantität nicht interessiert, mit der üblichen Methode identifiziert werden.

2. Die Reaktion auf nassem Wege

Aus dem zu prüfenden Stoff wird eine Lösung von entsprechender Konzentration bereitet und mit einzelnen Teilen davon folgende Reaktionen durchgeführt :

a) *Nachweis des Wasserstoffperoxyds*

Wenn sich beim Lösen in Wasser Wasserstoffperoxyd bildet, so kann seine Anwesenheit mit Titansulfat oder Kaliumpermanganat nachgewiesen werden.

Zum Nachweis von Wasserstoffperoxyd konnte die von BOTTOMLEY [12] vorgeschlagene Reaktion von FENTON-Typ erfolgreich angewandt werden. Nach der Vorschrift der Probe werden der zu prüfenden Lösung 8—10 ml 0,02 Mol Kaliumbiphtalat und einige Tropfen verdünnter Ferrosulfat-Lösung zugegeben. Nach der Ferrosulfat-Zugabe kommt die Reaktion unter Schütteln in Anwesenheit von Wasserstoffperoxyd in Gang: das Kaliumbiphtalat wird oxydiert und die Lösung nimmt entweder eine gelbliche oder tiefbraune Farbe an. Der Vorteil der Probe besteht darin, daß sie auch in Anwesenheit der meisten Peroxy-Verbindungen durchführbar ist. So war z. B. der Nachweis des Wasserstoffperoxyds durch Peroxydisulphat, CAROSche Säure, Peroxyessigsäure, Dihydroperoxy-Molybdat, usw. nicht gestört. Selbstverständlich erhielten wir, wenn der Lösung bei Anwesenheit der letzten zwei Stoffe auch noch Ferrosalz zugesetzt wurde, eine positive Änderung, da die Peroxyessigsäure, und noch mehr das Dihydroperoxy-Molybdat, unter Bildung von Wasserstoffperoxyd hydrolysiert werden. Die Reaktion läßt sich auch dann durchführen, wenn das Wasserstoffperoxyd in Anwesenheit von Silber(I)-, Mangan (II) Nickel II-, Quecksilber (II)-, Blei (II)-, Tita(InV)-, Cer(III)- usw.- Ionen vorhanden ist. Die Änderung tritt um so langsamer ein, je geringer die Menge des Wasserstoffperoxyds ist. Sie kann aber durch Erhöhung der Temperatur beschleunigt werden. Die Erhöhung der Temperatur begünstigt auch die eventuelle Hydrolyse des geprüften Stoffes, darum ist das Erwärmen möglichst zu vermeiden.

Das in der Lösung nachweisbare Wasserstoffperoxyd entscheidet also noch nicht die Frage, ob der geprüfte Stoff der Peroxyd-Gruppe angehört, weil Wasserstoffperoxyd auch bei der Zersetzung der Hydroperoxyde und der Peroxydisäure entstehen kann. Andererseits geben alle der Peroxyd-Gruppe angehörenden Verbindungen die Reaktionen des Wasserstoffperoxyds.

b) *Nachweis der Hydroperoxyde*

Es ist bekannt, daß jede, eine Perhydroxyl-Gruppe enthaltende Verbindung die Bromid- und Arsenit-Ionen zu oxydieren vermag. Auf Grund dieser Fähigkeit sind die Peroxyd-, Peroxydisäure-, sowie Hydroperoxyd-

Verbindungsgruppen leicht voneinander¹ zu unterscheiden. Die Hydroperoxyde scheiden Brom sofort aus, bzw., oxydieren die Arsenit-Ionen schnell zu Arsenat. Infolgedessen kann, wenn in der zu prüfenden Lösung Brom sofort nach der Zugabe von Kaliumbromid entsteht, für sicher gehalten werden, daß in der Lösung auch eine Perhydroxyl-Gruppe enthaltende Verbindung anwesend ist.* Diese Probe wird natürlich durch alle solche Metall-Ionen gestört, die mit dem Wasserstoffperoxyd unter Bildung einer über eine -OOH Gruppe besitzenden Verbindung reagieren. So wird z. B. die Reaktion durch Molybdän, Wolfram, Niob, Tantal, Vanadium, Osmium, usw., gestört. Wenn es sich aber um die Untersuchung der in Rede stehenden Verbindungen handelt, so kann ruhig behauptet werden, daß in der Verbindung die -OOH Gruppe anwesend ist.

c) *Nachweis der Peroxydisäure*

Zum Nachweis der Peroxydisäuren ist die vorhergehende Entfernung der in der Lösung eventuell anwesenden Peroxyde und Hydroperoxyde notwendig. Es ist bekannt, daß die Hydroperoxyde die Arsenit-Ionen mit großer Geschwindigkeit zu Arsenat oxydieren. Es ist auch bekannt, daß das Wasserstoffperoxyd und die Peroxyd-Verbindungen überhaupt in Anwesenheit von Osmiumtetroxyd-Katalysator mit den Arsenit-Ionen — ähnlich wie die vorhergehenden — mit großer Geschwindigkeit eine Reaktion eingehen, während die Peroxydisäure sogar in Gegenwart von Osmiumtetroxyd mit Arsenit nicht reagiert. So besteht also die Möglichkeit einer quantitativen Entfernung der Verbindungen vom Peroxyd und Hydroperoxyd-Typ. Die Probe wurde folgendermaßen ausgeführt: eine etwas größere Menge Arsenit-Lösung, als die der zu entfernenden Verbindungen wurde zur prüfenden Probe gegeben und nach Hinzuträufeln von Osmiumtetroxyd einige Sekunden kräftig geschüttelt. Die Arsenit-Reduktion verläuft während dieser Zeit quantitativ, der Überschuß des Arsenits läßt sich mit Permanganat oder Cer(IV)sulfat entfernen. Jetzt ist der Nachweis der nicht reagierten Peroxydisäure ohne jegliche Schwierigkeit durchführbar. So wird z. B., wenn die Lösung mit Kaliumbromid zusammengebracht und erwärmt wird, nach einer längeren Weile Brom frei, welches leicht nachzuweisen ist. Der Nachweis der Peroxydisäure kann auch mit Hilfe von Kaliumjodid durchgeführt werden, hiezu ist aber die Verminderung der Azidität der Lösung auf pH 8—9 erforderlich. Das Neutralisieren, bzw. Einstellen des geeigneten pH-Wertes geschieht mit Lauge und dann mit Natriumhydrogenkarbonat.

Für den Nachweis von Peroxydisäuren neben Verbindungen vom Wasserstoffperoxyd-, bzw. Hydroperoxyd-Typ, ist die von PUNGOR, SCHULEK und TROMPLER [13] beschriebene Reduktion mit Rhodanid-Ionen wohl geeignet.

* Die Zuverlässigkeit der Reaktion erfordert, daß — wegen der FENTON-Reaktion — keine Ferro-Ionen-Verunreinigung bestehe.

Zur Reaktion wird die zu prüfende Lösung unter Zugabe von Schwefelsäure ungefähr auf pH 0,5—1,0 eingestellt und dann mit 4 ml 0,1n Kaliumrhodanid-Lösung versetzt. Nach Zugabe einiger Tropfen Ammoniummolybdat wird die Reduktion nach 3—4 Minuten dauerndem Schütteln zu Ende geführt. Die Verbindungen vom Hydroperoxyd-Typ treten sofort, die Peroxyde aber auf die Wirkung des Molybdat-Katalysators mit den Rhodanid-Ionen in Reaktion, die Peroxydisäuren dagegen reagieren nicht. Bei der Reduktion mit Rhodanid entsteht in kleiner Menge auch Dirhodan, dessen spätere störende Wirkung durch vorübergehende Alkalisierung zu vermeiden ist. In der einige Sekunden nach der Alkalisierung angesäuerten Lösung bleiben außer den Peroxydisäuren keine Peroxy-Verbindungen zurück, ihr Nachweis ist also mit Jodid-Ionen ohne jegliche Störung durchführbar. Es muß bemerkt werden, daß die Reduktion mit Rhodanid nur mit 0,01n-Lösungen zu entsprechenden Ergebnissen führt. Das beste ist, wenn man Lösungen von mit 6—10 ml 0,01n Thiosulfat äquivalenter Gesamtoxydierungskraft untersucht.

Der zur Bestimmung des Typs der Peroxy-Verbindungen vorgeschlagene Arbeitsgang ist relative schnell und einfach durchzuführen. Mit seiner Hilfe ist in den meisten Fällen mit Sicherheit zu entscheiden, ob die geprüfte Verbindung Kristall-Wasserstoffperoxyd enthielt oder nicht, und ferner ob in der Lösung ein Peroxyd-, Hydroperoxyd-, oder Peroxydisäure-Derivat zugegen ist. Bei der Auswertung der Ergebnisse darf aber nicht außer acht gelassen werden, daß die verschiedenen Peroxy-Verbindungen leicht zersetzlich sind. Da im Falle einer Lösung in Wasser Wasserstoffperoxyd entsteht, können manchmal auch der Peroxyd-Gruppe angehörende Verbindungen angetroffen werden, obwohl die feste Substanz Peroxyde bzw. locker gebundenes Wasserstoffhyperoxyd ursprünglich nicht erhielt. Diese Schwierigkeit kann bei großer Hydrolyse-Geschwindigkeit der Verbindung auch dann auftreten, wenn die Lösung des zu prüfenden Stoffes in der Reagenzlösung vorgenommen wird. In Anbetracht dieser Umstände sind die vorgeschlagenen Konstitutionsreaktionen entsprechend der geprüften Systeme auch mit andersartigen Kontroll-Untersuchungen zu ergänzen. In solchen Fällen erfordert eine genauere Orientierung auch quantitative Messungen und geeignete physikalische Untersuchungen.

Mit der Hilfe der beschriebenen Methode kann also die Konstitution der geprüften Substanz ermittelt werden. Jedoch ist die Frage noch offen, um was für eine Substanz es sich eigentlich handelt. Der auf die Klarstellung des Konstitutionsproblems der Verbindung folgende Schritt ist also die qualitative Bestimmung des betreffenden Stoffes. Die zur qualitativen Analyse anwendbaren Reaktionen werden hier nicht erörtert, da diesbezüglich nichts neues zu sagen ist. Soviel kann allerdings festgestellt werden, daß nach der Konstitutionsbestimmung der Gang der qualitativen Analyse leichter geplant werden kann.

Herrn Professor Z. G. SZABÓ, korr. Mitglied der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, sei für sein stets freundliches Interesse auch an dieser Stelle herzlichst gedankt.

ZUSAMMENFASSUNG

Zur Konstitutionsbestimmung der Peroxy-Verbindungen erwiesen sich die folgenden Verfahren als geeignet:

Wenn man die zu prüfende feste Substanz in Äther schüttelt, wird das locker gebundene Kristall-Wasserstoffperoxyd abgespalten. Das in Äther gelöste Wasserstoffperoxyd kann — in Wasser zurückgeschüttelt — mit den üblichen Reagenzien nachgewiesen werden. Die wäßrige Lösung der -O-O- Bindung enthaltenden Peroxyd-Verbindungen gibt — abgesehen von den Peroxydisäuren — die üblichen Wasserstoffperoxyd-Reaktionen. Die -OOH Gruppe enthaltenden Hydroperoxyde setzen in einer sauren Alkalibromidlösung Brom frei, wodurch ihre Anwesenheit einfach zu erkennen ist. Der Nachweis der Peroxydisäuren kann nach der Entfernung der Peroxyd- und Hydroperoxyd-Verbindungen mittels arseniger Säure oder Alkali-Rhodanid durchgeführt werden. Die vorgeschlagene Methode ergänzt die RIESENFELD — LIEBHAFSKYSche Probe und dient auch zu deren Kontrolle.

LITERATUR

1. E. H. RIESENFELD und B. REINHOLD: Ber. **42**, 4377 (1909)
2. S. TANATAR: Ber. **43**, 127 (1910).
3. E. H. RIESENFELD und W. MAU: Ber. **44**, 3589 (1911)
4. M. LE BLANC und R. ZELLMANN: Elektrochemie **29**, 179, 192 (1925): Z. anorg. und allg. Chem. **180**, 127 (1929)
5. F. KRAUSS und C. OETTNER: Z. anorg. und allg. Chem. **218**, 21 (1934)
6. H. A. LIEBHAFSKY: Z. anorg. und allg. Chem. **221**, 25 (1934)
7. R. SCHWARZ und F. HEINRICH: Z. anorg. und allg. Chem. **223**, 387 (1935)
8. K. F. JAHR und E. LOTHER: Ber. **71**, 903, 1127 (1938)
9. A. ROSENHEIM, M. HAKKI und O. KRAUSE: Z. anorg. und allg. Chem. **209**, 188 (1932)
10. J. R. PARTINGTON und A. H. FATHALLAH: J. Chem. Soc. **1949**, 3420; J. Chem. Soc. **1949**, 1934.
11. R. WILLSTÄTTER: Ber. **36**, 1828 (1903)
12. G. A. BOTTOMLEY: Anal. Chim. Acta **4**, 566 (1950)
13. E. PUNGOR, E. SCHULEK und J. TROMPLER: Acta Chim. Hung. **4**, 411 (1954)

DATA TO THE ANALYSIS OF PEROXY COMPOUNDS, I.

Determination of the constitution of peroxy compounds

L. J. CSÁNYI und F. SOLYMOSI

(Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, University of Szeged)

Received November 26, 1955

Summary

The following method proved suitable for the determination of the constitution of peroxy compounds. When the solid substance to be tested is shaken up with ether, the loosely bound crystal-hydrogen peroxide splits off. By shaking the ethereal solution with water, hydrogen peroxide can be transferred into the aqueous phase and detected by the usual reagents. The aqueous solution of peroxide compounds which contains an -O-O- bond shows, with the exception of peroxy-diacids of different behaviour, the known reactions of hydrogen peroxide. Hydroperoxides with an -OOH group, in turn, liberate bromine from an acid solution of alkali bromides. This test serves as an indication of their presence. Peroxy-diacids may be detected by the selective reduction, using arsenous acid or thiocyanate. The procedure proposed by the authors completes the RIESENFELD—LIEBHAFSKY test, serving also as a control of this test.

ДАННЫЕ К АНАЛИТИКЕ ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, I.

Групповое определение перекисных соединений

Л. Й. ЧАНИ и Ф. ШОЛЬМОСИ

(Институт неорганической и аналитической химии Университета г. Сегед,)

Поступило 26. ноября 1955.

Резюме

Для группового определения перекисных соединений оказался подходящим следующий метод: При встряхивании испытуемого твердого вещества в эфире, непрочная связанная кристаллическая перекись водорода отщепляется. Растворившаяся в эфире перекись перевстряхивается в воде и обнаруживается обычными реактивами. Перекисные соединения, содержащие связь $-O-O-$, за исключением пероксидикислот (поведение которых отличается), в водном растворе обнаруживают обычные реакции перекиси водорода. Содержащие группировку $-OON$ гидроперекиси выделяют бром из кислого раствора алкалбромидов, на основании чего их присутствие можно просто обнаружить. Обнаружение пероксидикислот можно провести после избирательного восстановления мышьяковистой кислотой или роданидом. Предложенный метод хорошо дополняет пробу Ризенфельда—Либгафского и может служить в качестве контроля.

László J. CSÁNYI }
Frigyes SOLYMOSSI } Szeged, Beloiannis tér 7

BEITRÄGE ZUR ANALYSE DER PEROXYVERBINDUNGEN, II.

DIE BEI DER ANALYSE DES SYSTEMS $\text{H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$ AUFTRETENDEN INDUZIERTEN REAKTIONEN

L. J. CSÁNYI und F. SOLYMOŠI

(Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität, Szeged)

Eingegangen am 26. November 1955*

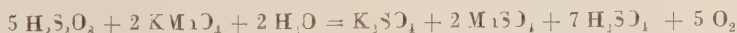
Die Bestimmung der Verbindungen des Systems $\text{H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$ — des Wasserstoffperoxyds, der Peroxyschwefelsäure und Peroxydischwefelsäure — nebeneinander kann auf Grund der Abstufung in der Reaktivität dieser drei Peroxy-Verbindungen durchgeführt werden.

In zahlreichen Verfahren wird das Wasserstoffperoxyd neben den anderen zwei Peroxy-Verbindungen mit Hilfe von Kaliumpermanganat oder Cer(IV)-sulfat oxidiert. Ein solches Verfahren wurde von BAEYER und VILLIGER [1] beschrieben. Diese Autoren haben Peroxyschwefelsäure und Peroxydischwefelsäure nach permanganometrischer Titration jodometrisch bestimmt. Bei der Messung des Wasserstoffperoxyds trat ein von den Titrationsumständen abhängender Fehler von verschiedenem Maße auf, zu dessen Erklärung von FRIEND [2] angenommen wurde, daß durch die Wirkung der bei der permanganometrischen Titration entstehenden Mangano-Ionen die Reaktion



sich wesentlich beschleunigt. Diese beschleunigende Wirkung der Mangan(II)-Ionen besteht nach Meinung des erwähnten Autors darin, daß die Mangan(II)-Ionen auf die Wirkung von Peroxydisulfat-Ionen zu Mangan(III)-Ionen oxydiert werden, und daß diese Mangan(III)-Ionen mit dem Wasserstoffperoxyd reagieren. Um den Fehler zu vermeiden, hat er das Permanganat im Überschuß angewendet und den Überschuß jodometrisch zurückgemessen.

SKRABAL und VACEK [2a] haben aber FRIEND's Annahme angefochten, denn die Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Peroxydisulfat verläuft ihrer Meinung nach selbst katalysiert nicht genügend schnell, um im Laufe der Titrationsdauer bemerkbare Fehler verursachen zu können. Als Fehlerquelle kann gemäß ihrer Auffassung die zwischen dem Peroxydisulfat und Permanganat auftretende Reaktion



* Vorgelegt von Z. G. SZABÓ am 24. Mai 1957.

betrachtet werden. Diese Reaktion verläuft unter normalen Umständen unendlich langsam, vermag sich aber bedeutend zu beschleunigen, wenn gleichzeitig die schnelle Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Permanganat stattfindet. Der induzierte Fehler kann durch Zufügung von 3—5 g Mangansulfat vermieden werden, denn das überschüssige Permanganat reagiert in erster Linie — unter Mangandioxyd-Bildung — mit den Mangan(II)-Ionen (GUYARD Reaktion). Die Reaktion zwischen Mangandioxyd und Wasserstoffperoxyd verläuft glatt, ohne irgendeine Induktionswirkung. Neuere Versuche von RIUS und ZULUETA [3] widersprechen aber den Ergebnissen von SKRABAL und VACEK. RIUS und ZULUETA fanden, daß die Zugabe von Mangan(II)-Ionen den induzierten Fehler nicht vermindert, sondern wesentlich vergrößert.

Betreffs des wesentlichen Schrittes (der Messung des Wasserstoffperoxyds) stimmen die Methoden von REICHEL [4], sowie von WOLFFENSTEIN und MAKOW [5] mit den schon erwähnten überein, unter denen hauptsächlich die letzte ziemlich oft Anwendung findet. BERRY [6] hat das Wasserstoffperoxyd mit Cer(IV)-Sulfat gemessen, da er fand, daß in diesem Falle, besonders um 0 °C, der Induktionsfehler ziemlich gering ist.

Um den während der Messung des Wasserstoffperoxyds auftretenden Fehler zu vermeiden, hat GLEU die Bestimmungen in einer anderen Reihenfolge durchgeführt. Er hat die Peroxyschwefelsäure in der die drei Substanzen erhaltenden Lösung mit Kaliumbromid selektiv reduziert und das freigesetzte Brom mit arseniger Säure gemessen. Sodann bestimmte er das Wasserstoffperoxyd in Anwesenheit von einer großen Menge Mangansulfats. Man konnte mit seiner Methode genauere Ergebnisse erzielen, als mit den oben erwähnten. Die Durchführung dieser Methode ist aber etwas umständlich. Im wesentlichen wurde der Analysengang von GLEU auch von ISHIDA und JUKAWA [7], sowie von DENNISOV [8] angewendet.

Als zweite Gruppe der für die Bestimmung der drei Substanzen geeigneten Methoden können jene Verfahren betrachtet werden, die die Aufgabe mit dem Reduzieren des Wasserstoffperoxyds lösen. In dieser Gruppe sind die jodometrischen Bestimmungen weitest verbreitet. Unter ihnen zeigt besonders die Messung von PALME [9] deutlich, daß die Reduktion schwer durchführbar ist, weil das Jodid-Ion kein geeignetes selektives Reduktionsmittel darstellt. Vor kurzem haben SCHULEK, PUNGOR und TROMPLER [10] jodometrische Methoden ausgearbeitet. Nach ihrer Meinung ist das »Brom-Verfahren« nur für die Bestimmung des Wasserstoffperoxyds und der Peroxydschwefelsäure nebeneinander geeignet, das Chlorverfahren weist selbst im Falle schneller Arbeit Resultate von nur 1—2% Genauigkeit auf. Das »Rhodanid-« und das »Bromidverfahren« erwiesen sich nur in 0,01n Lösungen als geeignet für die Analyse des genannten Systems. Das mit potentiometrischer Endpunktbestimmung durchgeführte Verfahren von MÜLLER und HOLDER [11] kann ebenfalls als eine auf der Reduktion des Wasserstoffperoxyds beruhende Methode betrachtet werden.

In der dritten Gruppe der Methoden sei das von VAN DER MEULEN [12] vorgeschlagene Verfahren erwähnt. Er zerstört das Wasserstoffperoxyd katalytisch mit OsO_4 .

Auch aus diesem kurzen Überblick ist ersichtlich, daß die in der ersten Gruppe der Verfahren beschriebenen Methoden trotz der angewandten Kunstgriffe mit größeren oder kleineren Fehlern behaftet sind, und ihre Reproduzierbarkeit ist nicht in allen Fällen ausreichend — wodurch die Anwendung noch mehr erschwert wird. Die auf der Reduktion des Wasserstoffperoxyds beruhenden Verfahren sind entweder von empirischem Charakter und führen nur bei großer Übung zu genauen Ergebnissen (PALME's Methode) oder sie sind nur zur Messung kleiner Mengen geeignet (z. B. die Verfahren von SCHULEK, PUNGOR und TROMPLER). Aus obiger Überlegung geht hervor, daß die Ausarbeitung eines geeigneteren Verfahrens erwünscht ist.

In dieser Mitteilung behandeln wir jene Ergebnisse, die sich mit der Erklärung solcher induzierten Reaktionen und üblichen Fehlerquellen beschäftigen, die bei Bestimmung des Wasserstoffperoxyds mit oxydierenden Meßlösungen in Anwesenheit von Peroxysäuren auftreten.

1. Permanganometrische Bestimmung von Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Peroxydisulfat

Zur Untersuchung des Systems wurde eine bekannte Menge 0,1n Wasserstoffperoxyd- und 0,1n Peroxydisulfatlösung vermengt, mit 5 ml 20%-iger Schwefelsäure angesäuert und dann das Volumen der Lösung auf 50 ml ergänzt. Das Wasserstoffperoxyd wurde immer 2 Minuten hindurch titriert und während der Titration die Lösung lebhaft geschüttelt. Nach der Messung des

Tabelle I

Einwaage H_2O_2 ml	Einwaage $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ml	Gefunden H_2O_2 ml	Gefunden $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ml	$\Delta\text{H}_2\text{O}_2$ ml	$\Delta\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ml	$\frac{\Delta\text{H}_2\text{O}_2}{\Delta\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8}$
7,53	9,12	7,34	8,90	0,19	0,22	0,86
7,53	9,12	7,34	8,94	0,19	0,18	0,94
7,53	9,12	7,34	8,95	0,19	0,17	1,12
7,48	9,12	7,29	8,94	0,19	0,18	1,05
9,94	9,12	9,74	8,90	0,20	0,22	0,91
13,86	9,12	13,60	8,85	0,26	0,27	0,96
10,00	8,73	9,89	8,60	0,11	0,13	0,85
9,32	8,64	9,05	8,34	0,27	0,30	0,9
9,32	1,96	9,26	1,91	0,06	0,05	1,2
9,32	8,64	9,20	8,50	0,12	0,14	0,86
9,32	8,64	9,20	8,50	0,12	0,14	0,86
10,40	19,76	10,01	19,33	0,39	0,43	0,91
20,80	9,88	20,40	9,48	0,40	0,40	1,00

Wasserstoffperoxyds wurde das Peroxydisulfat mit arseniger Säure bestimmt. Die vorher titrierte Lösung wurde mit einem gemessenen Überschuß von arseniger Säure vermengt, durch Zugabe von 15–20 ml 20%-iger Schwefelsäure der Säuregehalt der Lösung erhöht und nach 6–8 Minuten kochen die überschüssige arsenige Säure in Anwesenheit von Osmiumtetroxyd in der abgekühlten Lösung mit Kaliumpermanganat zurückgemessen. Um die Luftoxydation der arsenigen Säure zu vermeiden, wurden Marmorstückchen in die saure Lösung gegeben. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle I. zusammengestellt.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß das anwesende Wasserstoffperoxyd nur mit einem gewissen Fehler bestimmt werden kann; aber nicht nur bei der Wasserstoffperoxyd-, sondern auch bei der Peroxydisulfatbestimmung macht sich nahezu der gleiche Fehler bemerkbar. Mit der Änderung der Wasserstoffperoxydkonzentration ändert sich auch der Fehler: in Gegenwart größerer Wasserstoffperoxyd- bzw. Peroxydisulfatmengen wird auch der Fehler größer. Der Quotient des in der Menge des Wasserstoffperoxyds und des Peroxydisulfats entstandenen Fehlers ($\frac{1\text{H}_2\text{O}_2}{4\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8}$), beträgt ungefähr 1. Dieser Wert spricht dafür, daß während des Titrierens des Wasserstoffperoxyds die Wasserstoffperoxyd-Peroxydisulfat-Reaktion eingesetzt hat. Da diese Reaktion unserer Erfahrungen nach ziemlich langsam verläuft, ist es kaum denkbar, daß sie in 2 Minuten zu 2–3% vorsich gegangen wäre. Es wurde deshalb untersucht, in welcher Weise die angenommene Reaktion bei der Titration durch andere Faktoren beeinflusst werde. Bei der Beobachtung der reinen Reaktion wurde festgestellt [14], daß die Wasserstoffperoxyd-Peroxydisulfat Reaktion mit abnehmender Azidität der Lösung beschleunigt wird. Wenn man untersucht, inwieweit der Fehler von der Säurekonzentration abhängt, so läßt sich feststellen, daß er in Gegenwart kleinerer Säuremengen größer ist, als im Falle stark saurer Lösungen. Diesbezügliche Angaben sind in Tabelle II enthalten.

Tabelle II

Einwaage H_2O_2 ml	Einwaage $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ml	Gefunden H_2O_2 ml	Gefunden $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ml	$\Delta\text{H}_2\text{O}_2$ ml	$\Delta\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ml	20% H_2SO_4
9,78	9,11	9,42	8,76	0,36	0,35	2 ml
9,94	9,12	9,74	8,90	0,20	0,22	5 „
9,78	9,11	9,65	8,96	0,13	0,15	10 „
9,78	9,11	9,68	9,03	0,10	0,08	20 „

Wenn man anerkennt, daß die in der Quantität des Wasserstoffperoxyds und Peroxydisulfats auftretenden Fehler durch die Reaktion dieser beiden Stoffe verursacht werden, gerät man in Widerspruch mit der erwähnten Voraussetzung von SKRABAL und VACEK, daß nämlich die Fehlerquelle die zwischen Peroxydisulfat und Permanganat auftretende induzierte Reaktion sei. Es wurde deshalb auch diese Frage untersucht und folgendes festgestellt: wäre die Annahme von SKRABAL und VACEK richtig, so müßte eine größere, als die

dem anwesenden Wasserstoffperoxyd äquivalente Menge von Kaliumpermanganat verbraucht werden. Die Versuche zeigen aber gerade das Gegenteil: weniger, als das berechnete Permanganat wird verbraucht und trotzdem fehlt auch ein Teil des Peroxydisulfats. Dieses Verhalten beweist zweifellos, daß nicht eine Peroxydisulfat-Permanganat-Reaktion, sondern eine Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Peroxydisulfat vorliegt. Es wurde Peroxydisulfat mit gemessener Menge Kaliumpermanganat zusammengebracht und in der angesäuerten Lösung das Permanganat mit Wasserstoffperoxyd titriert. Würde jetzt eine induzierte Reaktion zwischen Permanganat und Persulfat stattfinden, so müßte weniger Wasserstoffperoxyd verbraucht werden, als dem anwesenden Permanganat äquivalent ist. Unsere Messungen haben gezeigt, daß in solchen Fällen sowohl das Kaliumpermanganat, als auch das Peroxydisulfat genau bestimmt werden kann. Auf Grund dieser Versuche konnte selbst unter den für die angenommene Reaktion (zwischen Permanganat und Peroxydisulfat) günstigeren Umständen eine meßbare Reaktion nicht nachgewiesen werden.

Bei der permanganometrischen Titration machten wir die interessante Beobachtung, daß falls die Titrationsgeschwindigkeit vermindert wird (d. h. die notwendige Menge der Meßlösung im Laufe einer längeren Zeitdauer gleichmässig dosiert — zugegeben wird) ein größerer Fehler zu beobachten ist. Der Fehler nimmt sowohl hinsichtlich der Menge des Wasserstoffperoxyds, als auch der des Peroxydisulfats gleicherweise zu. Diese Angaben sind in Tabelle III zusammengefaßt.

Tabelle III

Einwaage H_2O_2 ml	Einwaage $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ml	Gefunden H_2O_2 ml	Gefunden $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ml	$\Delta \text{H}_2\text{O}_2$ ml	$\Delta \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ml	Titrationdauer
9,80	10,26	9,60	10,07	0,20	0,19	2 Min.
9,80	10,26	9,55	10,00	0,25	0,26	5 „
9,80	10,26	9,50	10,00	0,30	0,26	10 „
9,80	10,26	9,46	9,81	0,34	0,45	15 „
9,80	10,26	9,42	9,88	0,38	0,38	20 „
9,80	10,26	9,30	9,80	0,50	0,46	30 „

Da wir die bei der Verminderung der Titrationsgeschwindigkeit beobachtete starke Vergrößerung des Fehlers nicht für begründet hielten, haben wir untersucht, ob die mit der Titrationsdauer proportionale Vergrößerung nicht etwa mit der Katalyse zusammenhänge? Es wurde nämlich angenommen, daß die bei Titration entstehenden Mangan(II)-Ionen während einer längeren Titrationsdauer die Wasserstoffperoxyd-Peroxydisulfat-Reaktion beträchtlich beschleunigen. Deshalb wurden auch Messungen vorgenommen, bei denen inner-

halb einer bestimmten Zeitdauer verdünntes Mangan(II)-Sulfat zu der Wasserstoffperoxyd- und Peroxydisulfathaltigen Lösung mit der gleichen Geschwindigkeit geträufelt wurde, wie bei der permanganometrischen Titration. Auf diese Weise gelangten nach einer gewissen Zeitdauer die gleiche Menge von Mangan(II)-Ionen in die Lösung, wie sie anlässlich der permanganometrischen Titration bis zu dem in Frage stehenden Zeitpunkt enthalten war. Nachher wurde die Menge des Wasserstoffperoxyds und Peroxydisulfats bestimmt. Um die genaue Menge des Wasserstoffperoxyds bestimmen zu können, wurde statt der permanganometrischen Titration das Wasserstoffperoxyd mit arseniger Säure in Gegenwart von Osmiumsäure entfernt und die überschüssige arsenige Säure mit Kaliumpermanganat zurückgemessen. Das Peroxydisulfat wurde mit arseniger Säure — wie schon erwähnt — bestimmt. Den Erwartungen entsprechend war die Menge des Wasserstoffperoxyds und Peroxydisulfats auch bei der mit Mangan(II) Sulfat durchgeführten Titration fehlerhaft. Bei der innerhalb von 30 Minuten mit Mangansulfat durchgeführten Titration einer Lösung von 9,80 ml 0,1n Wasserstoffperoxyd- und 10,26 ml 0,1n $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Gehalt hat die Menge des Wasserstoffperoxyds, bzw. die des Peroxydisulfats sich um 0,21 ml bzw. 0,19 ml vermindert. Infolgedessen kann die Differenz der mit Kaliumpermanganat, bzw. Mangansulfat durchgeführten Titrationsen als der reine, induzierte Fehler betrachtet werden.

Gleichzeitig ist aber noch zu beobachten, daß die Geschwindigkeit der Titration auch den reinen induzierten Fehler beeinflußt, der der Titrationsgeschwindigkeit umgekehrt proportional ist, d. h. mit der Zunahme der Geschwindigkeit abnimmt. Auf Grund der beschriebenen Versuche ist also zwischen dem Fehler, der infolge der auch ohne irgendeinem Katalysator verlaufenden Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Peroxydisulfat auftritt und dem der infolge der Katalyse derselben Reaktion mit Mangan(II)-Ionen zustandekommt, zu unterscheiden. Für den Ablauf der Wasserstoffperoxyd-Peroxydisulfat-Reaktion wurde von FRIEND angenommen, die bei der Titration entstehenden Mangan(II)-Ionen würden durch die Wirkung des Peroxydisulfats zu Mangan(III)-Ionen oxydiert und diese reagierten mit dem Wasserstoffperoxyd. Wäre diese Vorstellung zutreffend, so müßte man in Anwesenheit einer größeren Menge von Mangan(II)-Ionen auch innerhalb einer kürzeren Titrationsdauer einen größeren Fehler beobachten können. Eine derartige Wirkung wurde von RIUS und ZULUETA [3] beobachtet, die u. a. mitteilten, daß der bei der Titration von Wasserstoffperoxyd neben Peroxydisulfat auftretende Fehler bei Anwesenheit einer größeren Menge von Mangansulfat sich wesentlich vergrößert habe. Ihre Angaben sind folgende :

$$10 \text{ ml } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Lösung} = 19,40 \text{ ml } 0,1 \text{ n } \text{KMnO}_4$$

$$10 \text{ ml } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Lösung} + 10 \text{ ml } \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 = 18,3 \text{ ml } 0,1 \text{ n } \text{KMnO}_4$$

$$10 \text{ ml } 0,1 \text{ n } \text{H}_2\text{O}_2 + 10 \text{ ml } \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 10 \text{ ml } 0,1 \text{ n } \text{MnSO}_4 = 15,90 \text{ ml } 0,1 \text{ n } \text{KMnO}_4$$

Ein solches Verhalten fanden wir bei unseren Messungen nicht, deshalb versuchten wir — uns streng an die von RIUS und ZULUETA angegebenen Vorschriften haltend — ihre Ergebnisse zu reproduzieren. Diese Versuche blieben aber erfolglos, solange wir Mangansulfat von Reinheitsgrad »*pro analysi*« benutzten. Erst mit einem Präparat vom Reinheitsgrad »*puriss.*« konnte obiges Verhalten nachgewiesen werden (s. Tab. IV).

Tabelle IV

Einwaage H_2O_2 ml	Einwaage $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ml	Gefunden H_2O_2 ml	Gefunden $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ml	$\Delta\text{H}_2\text{O}_2$ ml	$\Delta\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ml	Puriss. MnSO_4 g
10,00	8,73	9,52	8,18	0,48	0,55	0,006
10,00	8,73	9,48	8,19	0,52	0,54	0,012
10,00	8,73	8,95	7,71	1,05	1,02	0,060
10,06	8,73	8,60	7,25	1,40	1,48	0,3
10,00	8,89	8,45	7,10	1,55	1,79	0,5
8,80	8,89	7,05	7,13	1,75	1,76	1,0
8,80	8,89	6,25	6,45	2,55	2,44	2,0
8,80	8,89	6,40	6,65	2,40	2,24	3,0
8,80	8,89	6,20	6,32	2,60	2,57	4,0
P. a. MnSO_4 g						
9,94	9,12	9,73	8,96	0,21	0,16	0,120
9,94	9,12	9,75	8,96	0,19	0,16	0,600
9,94	9,12	9,75	8,94	0,19	0,18	0,024
9,80	8,96	9,60	8,75	0,20	0,21	1,000
9,80	8,96	9,65	8,71	0,15	0,25	2,000
9,80	8,96	9,70	8,89	0,10	0,07	3,000
9,80	8,96	9,73	8,90	0,07	0,06	5,000

Die Werte der Tabelle zeigen deutlich, daß die Anwendung von reinem Mangansulfat nicht nur keine Erhöhung des induzierten Fehlers zur Folge hat, sondern gerade umgekehrt, es kann eine bedeutende Verminderung beobachtet werden. Die in Anwesenheit von einem Präparat »*puriss.*« durchgeführten Messungen dagegen zeigen mit der Erhöhung der Konzentration der Mangan(II)-Ionen eine proportionale Vergrößerung des Fehlers. Der bei Anwendung der beiden Präparate von verschiedenem Reinheitsgrad erhaltene Unterschied kann mit Recht durch die Verunreinigung des Präparats »*puriss.*« erklärt werden. Darum wurde dieses Präparat mit entsprechenden Methoden geprüft und es gelang uns in ihm Kupfer und Eisen-Ionen nachzuweisen. Die katalysierende Wirkung der Kupfer-Ionen bei der Peroxydisulfat-Mangan(II) Oxydation ist uns aus der Abhandlung von KUZNYECOV [13] bekannt. Seine Untersuchungen stellen

fest, daß die Mangan(II)-Ionen durch Peroxydisulfat nur in Anwesenheit von Kupfer-, Silber-, Kobalt-, Nickel-Ionen oxydiert werden können. So führte erwartungsgemäß das mit Kupfer verunreinigte Mangansulfat — entweder, weil es die Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Peroxydisulfat beschleunigte, oder weil es die Oxydation der Mangan(II)-Ionen durch das Peroxydisulfat begünstigte — zu einem größeren Fehler, der entsprechend der Vergrößerung der Menge des Mangansulfats zunahm. Auf Grund des Gesagten muß die Beobachtung von RIUS und ZULUETA dahin gedeutet werden, daß das von ihnen angewandte Mangansulfat verunreinigt und möglicherweise auch bei ihren Versuchen die stark katalysierenden Kupfer-Ionen eine Rolle spielten.

Andererseits beweisen die mit Mangansulfat durchgeführten Untersuchungen auch, daß bei schneller Titration eine geringere Menge von Mangan(II)-Sulfat praktisch unwirksam bleibt, eine größere Menge aber den Induktionsfehlerwert herabsetzt. Unsere Ergebnisse beweisen aber, daß der Induktionsfehler auch noch mit größeren Mengen von Mangan(II)-Sulfat nicht aufgehoben werden kann.

Es wurde schon oben erwähnt, daß die Titriergeschwindigkeit die Ergebnisse beeinflußt. Um die Verhältnisse genauer aufzuklären, wurden noch einige weitere Messungen durchgeführt. Diese Titrationen dauerten ebenfalls je 2 Minuten, aber die Menge des auf einmal zugegebenen Kaliumpermanganats wurde variiert. Bei einigen Messungen wurde das Kaliumpermanganat tropfenweise, bei anderen in Anteilen von 2—3 ml zu der Lösung gegeben und die Titration mit der notwendigen Menge Kaliumpermanganat binnen 2 Minuten beendet. Die diesbezüglichen Angaben enthält Tabelle V.

Tabelle V

Einwaage H_2O_2 ml	Einwaage $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ml	Gefunden H_2O_2 ml	Gefunden $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ml	$\Delta\text{H}_2\text{O}_2$ ml	$\Delta\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ml	Titration
9,32	8,64	9,05	8,34	0,27	0,30	tropfenweise
9,32	8,64	8,99	8,29	0,33	0,35	„
9,30	8,64	9,00	8,35	0,30	0,29	„
9,32	8,64	9,20	8,50	0,12	0,14	in 2 ml Portionen
9,32	8,64	9,20	8,50	0,12	0,14	in 3 „ „
9,30	8,64	9,24	8,56	0,06	0,08	in 5 „ „
9,30	8,64	9,26	8,60	0,04	0,04	in 9 „ „

Aus den gefundenen Werten geht hervor, daß der Fehler um so geringer wurde, je größere Anteile Kaliumpermanganat der Lösung zugesetzt wurden. Dieser Umstand spricht dafür, daß der Fehler den Charakter einer induzierten Reak-

tion trägt, d. h. je schneller die Hauptreaktion verläuft, um so geringer ist die hervorgerufene induzierte Änderung.

Auch der Einfluß der Temperatur wurde untersucht und gefunden, daß der Fehler um so geringer ist, je mehr die Temperatur bei 0°C gehalten wird. Bei 0°C. ist z. B. die permanganometrische Titration nur mit minimalen Fehlern verbunden. Auch diese Tatsache spricht für den Induktionscharakter des Fehlers.

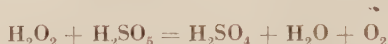
2. Permanganometrische Titration des Wasserstoffperoxyds in Anwesenheit von Peroxy-Schwefelsäure

Nachdem die obigen Untersuchungen ergeben hatten, daß die Anwesenheit von Peroxydisulfat in der Messung des Wasserstoffperoxyds einen großen Fehler verursacht, hielten wir es für wahrscheinlich, daß auch Peroxyschwefelsäure ein ähnliches Verhalten zeigen wird. In Anwesenheit von Peroxyschwefelsäure erwarteten wir auf Grund der Überlegung, daß die Peroxyschwefelsäure viel reaktionsfähiger ist als die Peroxydischwefelsäure, einen noch größeren Fehler. Es wurde darum untersucht, welcher Fehler in Anwesenheit von Peroxyschwefelsäure bei der permanganometrischen Titration von Wasserstoffperoxyd auftreten würde, wenn das Verhältnis der Peroxy-Verbindungen zu einander, die Säurekonzentration, die Temperatur, usw. der titrierten Lösung variiert werden. Auch hier wurde, wie oben, neben dem Wasserstoffperoxyd die Peroxyschwefelsäure nach der Titration gemessen, so daß die zurückgebliebene CAROSCHE Säure mit gemessener überschüssiger arseniger Säure zur Reduktion gebracht und der Überschuß der arsenigen Säure in Gegenwart von Osmiumtetroxyd zurücktitriert wurde. Die mit der Änderung der Menge der Peroxy-Verbindungen gewonnenen Werte sind in Tabelle VI zusammengestellt.

Tabelle VI

Einwaage H_2O_2 ml	Einwaage H_2SO_5 ml	Gefunden H_2O_2 ml	Gefunden H_2SO_5 ml	ΔH_2O_2 ml	ΔH_2SO_5 ml	$\frac{\Delta H_2O_2}{\Delta H_2SO_5}$
13,62	11,60	12,80	10,72	0,82	0,88	0,93
13,62	11,60	12,73	10,65	0,89	0,95	0,94
13,62	11,50	12,75	10,63	0,87	0,87	0,90
13,62	11,50	12,75	10,37	0,87	1,13	0,77
9,86	11,45	9,02	10,65	0,84	0,80	1,05
10,94	11,50	10,14	10,69	0,80	0,81	0,98
4,37	9,50	3,77	8,88	0,60	0,62	0,97
21,88	9,50	20,69	8,34	1,19	1,16	1,03
10,88	3,78	10,50	3,47	0,38	0,31	1,22
11,06	19,00	9,48	17,40	1,58	1,60	0,98

Aus den Daten geht hervor, daß der in Anwesenheit von Peroxyschwefelsäure auftretende Fehler tatsächlich größer ist, als der in Anwesenheit von Peroxydischwefelsäure gefundene. Mit zunehmender Wasserstoffperoxyd- bzw. Peroxyschwefelsäure-Menge wird auch der Fehler größer. Gemäß den angeführten Werten ist das Verhältnis der beiden Fehler, die in der Menge des Wasserstoffperoxyds und der Peroxyschwefelsäure auftreten, ungefähr 1. Es ist also das Auftreten einer mit solchem Fehler verbundenen Reaktion festzustellen, in der das Wasserstoffperoxyd und die Peroxyschwefelsäure in äquimolarem Verhältnis teilnehmen:



Mit Zunahme der Säurekonzentration nimmt der Fehler ab. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen, die bei der Untersuchung der Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Peroxyschwefelsäure gefunden wurden [14]. Eine interessante Wirkung kann bei der Verdünnung der Lösung beobachtet werden. Wird eine Lösung von konstantem Wasserstoffperoxyd- und Peroxyschwefelsäure-Gehalt in verschiedenem Grade, aber unter Berücksichtigung der konstanten Säurekonzentration bzw. des pH der Lösung (ungefähr 0,5n H_2SO_4) verdünnt, so findet man mit Zunahme des Volumens der Lösung auch größere Fehlerwerte. Diese Erscheinung läßt sich nicht nur hier, sondern auch im System Wasserstoffperoxyd-Peroxydisulfat beobachten. Tabelle VII gibt über diese, sowie über die mit der Änderung der Säurekonzentration hervorgerufene Wirkung Aufklärung.

Tabelle VII

Einwaage H_2O_2 ml	Einwaage H_2SO_5 ml	Gefunden H_2O_2 ml	Gefunden H_2SO_5 ml	$\Delta\text{H}_2\text{O}_2$ ml	$\Delta\text{H}_2\text{SO}_5$ ml	Bemerkungen
9,86	11,45	8,65	10,25	1,21	1,20	0,5 ml 20% H_2SO_4
9,86	11,45	9,02	10,65	0,84	0,80	5 „ „ „
9,85	11,45	9,13	10,83	0,73	0,62	10 „ „ „
9,86	11,45	9,20	10,79	0,66	0,66	15 „ „ „
13,14	11,75	12,43	10,98	0,71	0,77	Anfangsvol. 25
13,14	11,75	12,25	10,87	0,89	0,88	„ 50
13,14	11,75	11,95	10,58	1,19	1,17	„ 75
13,14	11,75	11,95	10,62	1,19	1,13	„ 100
13,14	11,75	11,80	10,40	1,34	1,35	„ 200
9,86	11,45	9,34	10,97	1,52	0,48	bei 10° C

Das Maß der Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und CAROScher Säure hängt beträchtlich von der Geschwindigkeit der Titration ab. Der bei tropfenweise durchgeführter Titration gefundene Fehler erschien immer

größer, als beim Reagieren mit größeren Anteilen Kaliumpermanganats. In diesem Falle machte sich aber auch eine andere Wirkung bemerkbar. Manchmal erwies sich der Fehler der CAROSchen Säure bedeutend größer, als der des Peroxyds. Dieses Verhalten konnte jedoch nicht immer reproduziert werden. Nach mehreren Versuchen gelang es festzustellen, daß der Fehler der CAROSchen Säure in dem Falle den des Wasserstoffperoxyds übertrifft, wenn das zu der Lösung gegebene Kaliumpermanganat nicht hinreichend vermengt wurde. In Kenntnis dieser Tatsache richteten wir die Reaktion so ein, daß auf das Gemisch der CAROSchen Säure und des Wasserstoffperoxyds vorsichtig Kaliumpermanganat geschichtet, nach einer Minute Zuwartens die Flüssigkeiten gründlich vermengt und hernach das Wasserstoffperoxyd und die zurückgebliebene CAROSche Säure bestimmt wurde. So erschien der Fehler des Wasserstoffperoxyds kleiner als gewöhnlich, zugleich aber fehlten 40% der CAROSchen Säure. Es mußte deshalb daran gedacht werden, daß gegebenenfalls auch hier die schon von BAEYER und VILLIGER [1] beobachtete Reaktion aufgetreten sei, d. h. daß eine bedeutende Menge der CAROSchen Säure mit dem Kaliumpermanganat reagierte. Deshalb prüften wir die Reaktion zwischen reiner CAROSchen Säure und Kaliumpermanganat. Beim Vermischen der Lösung fand keine Gasentwicklung statt und auch die Oxydationsstärke der Lösung zeigte keine wesentliche Änderung. Wird aber der wasserstoffperoxydfreien Lösung der Peroxyschwefelsäure und des Kaliumpermanganats auch arsenige Säure zugesetzt, so ist eine lebhafte Gasentwicklung zu beobachten. Die Gasentwicklung konnte weder durch die Arsenigesäure-Permanganat-, noch durch die Arsenigesäure-Peroxyschwefelsäure-Reaktion verursacht worden sein. Eine Gasentwicklung tritt auch dann auf, wenn der Lösung der Peroxyschwefelsäure und des Permanganats Mangan(II)-Ionen beigefügt werden. Die reine CAROSäure-Lösung erwies sich dagegen in Anwesenheit von Mangan(II)-Ionen völlig stabil. Auf Grund der erwähnten Versuche muß darum als erwiesen gelten, daß die Reaktion zwischen Peroxyschwefelsäure und Permanganat nur dann in Gang kommt, wenn die Reduktion des Permanganats infolge der Wirkung eines anderen Stoffes, z. B. arsenige Säure, oder Mangan(II)-Ionen, ebenfalls einsetzt. Da sich bei Anwesenheit sowohl der arsenigen Säure als auch der Mangan(II)-Ionen Mangan(III)-Ionen bilden, konnte man auch daran denken, daß die Zersetzung der Peroxyschwefelsäure infolge des Erscheinens der Mangan(III)-Ionen eintrete. Diese Annahme muß aber verworfen werden, da durch Hinzufügen einer großen Menge von Kaliumfluorid — welches wie bekannt, einen stabilen Komplex mit den Mangan(III)-Ionen bildet — zu einer Lösung von Peroxyschwefelsäure und Permanganat, die Zersetzung nur um einige Prozent vermindert werden konnte. Dementsprechend kann eine wahrnehmbare Zersetzung auch dann nicht beobachtet werden, wenn man eine Lösung von Permanganat und CAROScher Säure mit einer Mangan(III)-Lösung versetzt. Tabelle VIII enthält einige Daten zur Veranschaulichung der Reaktion zwischen CAROScher Säure und Permanganat.

Tabelle VIII

Einwaage H_2O_2 ml	Einwaage H_2SO_5 ml	Gefunden H_2O_2 ml	Gefunden H_2SO_5 ml	ΔH_2O_2 ml	ΔH_2SO_5 ml
13,62	11,60	13,20	6,55	0,42	5,05
13,62	11,60	13,15	7,15	0,47	4,45
13,62	11,60	13,31	6,53	0,31	5,07
13,62	11,60	13,05	7,72	0,57	3,88
13,62	11,60	12,88	8,32	0,74	3,28
13,62	11,60	12,80	9,20	0,82	2,40

Bei den ersten zwei Bestimmungen wurden fast äquivalente Mengen von Permanganat (12,5 ml 0,1n) ohne Umrühren zu der Mischung von Wasserstoffperoxyd und CAROScher Säure gegeben. Bei der dritten wurde die Lösung des Wasserstoffperoxyds und der CAROSchen Säure der Kaliumpermanganatlösung auf einmal hinzugefügt. Bei der fünften und sechsten Bestimmung wurde das Permanganat tropfenweise ohne jegliches Rühren beigegeben. In jedem Falle wurde das Reaktionsgemisch nach einer Minute Wartezeit kräftig geschüttelt, danach das unreactiert gebliebene Wasserstoffperoxyd und die Peroxyschwefelsäure bestimmt. Die Angaben der Tabelle zeigen, daß der Fehler um so größer ist, je ungleichmäßiger die Vermischung der Stoffe war. Zur weiteren Aufklärung der Zersetzungsreaktion sind die Versuche im Gange.

3. Anwendung einer Cer(IV)sulfat-Meßlösung zur Bestimmung von Wasserstoffperoxyd neben Peroxysäuren

Wie schon erwähnt, wurde Cer(IV)sulfat zuerst von BERRY für die Bestimmung von Peroxy-Verbindungen angewendet. Um das Wasserstoffperoxyd genauer messen zu können, hat er die Titration bei 0° C durchgeführt, offensichtlich darum, weil bei Zimmertemperatur ein beträchtlicher Fehler in der Menge des Wasserstoffperoxyds auftritt. Da in früheren Mitteilungen weder befriedigende Angaben über die Größe des Fehlers noch eine Erklärung der den Fehler verursachenden Reaktion zu finden waren, haben wir Messungen vorgenommen.

Die Untersuchungen wurden gemäß des im Laufe der permanganometrischen Titrationen ausgebildeten Arbeitsganges durchgeführt, wobei das Wasserstoffperoxyd in Anwesenheit von Peroxydisulfat gemessen und zugleich auch die Menge der anwesenden Peroxysäure bestimmt wurde. Hier, wie auch vorher, wurde die Wirkung der Wasserstoffionen-Konzentration und der Titrierungsgeschwindigkeit untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tabelle IX mitgeteilt.

Tabelle IX

No.	Einwaage H_2O_2 ml	Einwaage $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ml	Gefunden H_2O_2 ml	Gefunden $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ml	$\Delta\text{H}_2\text{O}_2$ ml	$\Delta\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ml
1.	9,49	7,80	9,43	7,74	0,06	0,06
2.	9,49	7,80	9,42	7,73	0,07	0,07
3.	7,97	14,92	7,87	14,83	0,10	0,09
4.	7,97	14,92	7,87	14,80	0,10	0,12
5.	10,35	14,92	10,12	14,81	0,23	0,11
6.	9,67	10,00	9,55	9,90	0,12	0,10
7.	10,43	10,71	10,32	10,58	0,11	0,13
8.	10,17	10,80	10,07	10,68	0,10	0,12
9.	10,07	10,73	9,94	10,62	0,13	0,11
10.	17,00	10,85	16,86	10,70	0,14	0,15
11.	11,89	9,19	11,77	9,06	0,12	0,13
12.	3,39	9,19	3,33	9,13	0,06	0,06
13.	1,66	9,19	1,64	9,16	0,02	0,03
14.	9,08	9,11	8,94	8,96	0,14	0,15
15.	9,08	9,11	8,96	9,00	0,12	0,11
16.	9,08	9,11	8,98	9,03	0,10	0,08
17.	9,08	9,11	9,02	9,05	0,06	0,06
18.	9,08	9,11	8,95	9,00	0,13	0,11
19.	9,08	9,11	8,95	9,00	0,13	0,11
20.	9,08	9,11	8,92	8,95	0,16	0,16
21.	9,08	9,11	8,86	8,91	0,22	0,20
22.	9,08	9,11	8,96	8,98	0,12	0,13
23.	9,08	9,11	9,01	9,04	0,07	0,07
24.	9,08	9,11	9,03	9,05	0,05	0,06
25.	9,08	9,11	9,03	9,06	0,05	0,05

Bemerkungen :

Versuche 1—13, 15 und 19: Anfangsvolum 50 ml, in Anwesenheit von 5 ml 20%er H_2SO_4 ,
Titration: normal

Vers. 14: wie Vers. 1—13, aber in Anwesenheit von 2 ml 20%er H_2SO_4

Vers. 16: „ „ 1—13, „ „ „ „ 10 „ 20%er H_2SO_4

Vers. 17: „ „ 1—13, „ „ „ „ 20 „ 20%er H_2SO_4

Vers. 18: „ „ 1—13, „ „ Anfangsvolum: 25 ml

Vers. 20: „ „ 1—13, „ „ „ 100 „

Vers. 21: „ „ 1—13, „ „ „ 200 „

Vers. 22: „ „ 1—13, „ Titration: tropfenweise

Vers. 23: „ „ 1—13, „ „ in 3 ml Portionen

Vers. 24: „ „ 1—13, „ Titration: bei 10° C

Vers. 25: „ „ 1—13, „ „ „ 8° C

Aus den Daten geht hervor, daß die Messung des Wasserstoffperoxyds auch bei Anwendung von Cer(IV)sulfat fehlerhaft ist, dasselbe gilt aber auch für die Menge des Peroxydisulfats. Das Verhältnis der beiden Fehler ist wieder ungefähr 1, also auch hier ist anzunehmen, daß die Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Peroxydisulfat als die Ursache des Fehlers zu betrachten sei, wie im Falle des Kaliumpermanganats. Auch im Falle von Cer(IV)sulfat wurde untersucht, welche Wirkung die in reduziertem Zustande befindlichen Ionen der Meßlösung auf die Reaktion ausüben. Die Untersuchungen haben zu den Ergebnissen geführt, daß in Anwesenheit kleiner Mengen von Cer(III)-Ionen der Fehler sich nicht bedeutsam vergrößert (s. Kaliumpermanganat), selbst dann nicht, wenn die Dauer der Titration verlängert wird. Eine geringe Zunahme des Fehlers ist zwar zu beobachten, aber das ist bei induzierten Reaktionen stets der Fall, wenn die Geschwindigkeit der Titration abnimmt. Auf Grund des Gesagten wird also die Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Peroxydisulfat durch die Cer(III)-Ionen — im Gegensatz zu den Mangan(II)-Ionen — nicht beschleunigt; es handelt sich also nur um eine reine Induktion, nicht aber um eine Katalyse. Diese Behauptung unterstützt auch diejenigen Messungen, in denen die Lösung von Wasserstoffperoxyd und Peroxydisulfat mit Cer(III)-Ionen titriert und danach die anwesenden Komponenten bestimmt wurden. Bestimmungen solcher Art liessen praktisch keinerlei Änderung gegenüber den oben erwähnten Mangan(II)-Ionen erkennen. Der Induktionsfehler nahm mit der Zunahme der Menge der Cer(III)-Ionen ab, ist aber selbst noch bei Anwesenheit sehr großer Mengen von Cer(III)-Ionen nicht zu vernachlässigen (Tabelle X).

Tabelle X

Einwaage H_2O_2 ml	Einwaage $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ml	Gefunden H_2O_2 ml	Gefunden $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ml	$\Delta\text{H}_2\text{O}_2$ ml	$\Delta\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ml	0,1n $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ ml
9,99	10,10	9,90	10,00	0,09	0,10	5
9,99	10,10	9,92	10,02	0,07	0,08	6
9,65	10,10	9,61	10,06	0,04	0,04	10
9,65	10,10	9,59	10,05	0,06	0,05	10
9,99	10,10	9,93	10,04	0,06	0,06	10
9,99	10,10	9,94	10,05	0,05	0,05	20

Der induzierte Fehler tritt auch bei Anwesenheit von CAROScher Säure auf, jedoch mit dem interessanten Unterschied, daß das Verhältnis der Fehler des Wasserstoffperoxyds, bzw. der CAROSchen Säure ungefähr 0,5 beträgt, d. h. daß der Fehler der CAROSchen Säure fast das Doppelte des Fehlers des Wasserstoffperoxyds ausmacht. Entgegen dem Permanganat konnte im Falle von Cer(IV)sulfat der Fehler der CAROSchen Säure selbst durch intensives

Rühren nicht auf den Wert des Fehlers des Wasserstoffperoxyds herabgedrückt werden. Wir meinen trotzdem, daß nicht die Stöchiometrie der Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und CAROScher Säure sich verändert hat, sondern, daß neben dieser Reaktion auch die Reaktion zwischen Cer(IV)sulfat und Peroxysulfat in mehr oder minder großem Masse verläuft. Um dies zu beweisen, wurde die Reaktion zwischen Cer(IV)sulfat und wasserstoffperoxydfreier Peroxyschwefelsäure geprüft. Über das Maß der Reaktion gibt Tabelle XI Auskunft.

Tabelle XI

Einwaage H_2SO_5 ml	Einwaage $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ml	Gefunden H_2SO_5 ml	Gefunden $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ml	$\Delta\text{H}_2\text{SO}_5$ ml	$\Delta\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ml	0,1n $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$
4,62	3,00	4,55	2,97	0,07	0,03	0,0 ml
4,62	3,00	0,57	2,60	4,05	0,40	0,50 „
4,62	3,00	0,32	2,60	4,30	0,40	1,50 „
4,62	3,00	0,22	2,64	4,40	0,36	2,50 „
4,62	3,00	0,59	2,53	4,03	0,47	3,50 „
4,62	3,00	0,92	2,53	3,70	0,47	6,50 „
4,62	3,00	3,44	4,43	0,98	0,57	1,00 g
4,62	3,00	4,35	4,48	0,27	0,52	2,0 ⁹ g

Die Bestimmungen wurden so durchgeführt, daß zu der Lösung der CAROSchen Säure die notwendige Menge Cer(IV)sulfat schnell zugefügt und die Lösung dann 2 Minuten lang kräftig umgerührt wurde. Danach wurde arsenige Säure zu dem Reaktionsgemisch pipettiert, zur Reduktion der noch unzersetzter Peroxyschwefelsäure und die anwesende Menge Cer(IV)sulfat mit gemessener Menge von Wasserstoffperoxyd entfernt. Nun wurde das Wasserstoffperoxyd mit Cer(IV)sulfat gemessen und auch die überschüssige arsenige Säure mit Cer(IV)sulfat in Anwesenheit von Osmiumsäure bestimmt. Die Daten der Tabelle zeigen, daß die anwesende Peroxyschwefelsäure fast völlig zersetzt war, beim Cer(IV)sulfat hingegen ein fast konstanter, aber wesentlich geringerer Fehler auftrat. Die Angaben weisen darauf hin, daß das Verschwinden der Peroxyschwefelsäure durch eine Selbstzersetzung verursacht wurde.

Die Reaktion zwischen Cer(IV)-Ionen und Peroxyschwefelsäure ist durch die Menge der Cer(III)-Ionen weitgehend beeinflusst. Mit Zunahme der Konzentration der Cer(IV)-Ionen nimmt auch die Menge der zersetzten CAROSchen Säure zu. Bei Anwendung einer großen Menge von Cer(III)-Ionen findet nur eine minimale Reaktion statt. Versuche, die Zersetzungsreaktion ausführlich zu erklären, sind im Gange.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zusammenfassend kann festgestellt werden, daß falls die Titration des Wasserstoffperoxyds in Anwesenheit von

Peroxysäuren mit Kaliumpermanganat oder Cer(IV)sulfat durchgeführt wird, ein bedeutender Fehler in der Menge des Wasserstoffperoxyds auftritt. Es wurde auch beobachtet, daß nicht nur die Menge des Wasserstoffperoxyds sich als fehlerhaft erwies, sondern auch ein Teil der anwesenden Peroxyschwefelsäure und Peroxydischwefelsäure verschwand. Das Verhältnis der beiden Fehler, die in der Menge des Wasserstoffperoxyds und der Peroxysäuren auftreten, ist ungefähr 1. Dieser Wert lenkt die Aufmerksamkeit darauf, daß sich im Laufe der Bestimmung des Wasserstoffperoxyds eine gemäß dem molaren Verhältnis 1:1 verlaufende, sonst langsame Reaktion zwischen Peroxysulfat, bzw. Peroxydisulfat einsetzt. Diese Ergebnisse stimmen mit der früheren Auffassung von FRIEND insofern überein, als der Fehler eine Folge der erwähnten Reaktionen ist. Es konnte aber ebenso bewiesen werden, daß die obigen Reaktionen gegebenenfalls auch ohne Katalyse verlaufen, daß jedoch der katalysierte Fall vorkommen kann. Die katalysierte Reaktion führt nur dann zu bedeutenden Fehlern, wenn die Titration mit sehr kleiner Geschwindigkeit, d. h. innerhalb einer langen Zeitdauer durchgeführt wird.

Obige Ergebnisse stehen im Gegensatz zu der Vorstellung von SKRABAL und VACEK. Im Gegensatz zu diesen Autoren konnten wir bei den Titrationen in keinem einzigen Fall eine solche Änderung beobachten, die die induzierte Reaktion zwischen Peroxydisulfat und Permanganat unterstützt hätte. Hier sei noch erwähnt, daß auch geprüft wurde, ob zwischen Cer(IV)sulfat und Peroxydisulfat eine induzierte Reaktion aufzutreten vermag. Unsere, hier nicht mitgeteilten Ergebnisse beweisen überzeugend, daß die von SKRABAL und VACEK angenommene Induktionswirkung weder in dem System von Kaliumpermanganat-Peroxydisulfat, noch in dem des Cer(IV)sulfat-Peroxydisulfats auftritt.

Nach unseren Beobachtungen ist der induzierte Fehler bei den Titrationen mit Cer(IV)sulfat immer geringer, als im Falle von Kaliumpermanganat. Unsere Untersuchungen bringen den einwandfreien Beweis, daß der induzierte Fehler durch Erhöhung der Säurekonzentration und Erniedrigung der Temperatur der titrierten Lösung vermindert werden kann. Der Fehler ist auch dadurch herabzudrücken, daß zu der zu titrierenden Lösung bei Anwendung von Kaliumpermanganat eine große Menge von Mangan(II)-Ionen, bei Titrationen mit Cer(IV)sulfat aber eine große Menge Cer(III)-Ionen zugefügt wird. Der Fehler nimmt mit der Erhöhung der Konzentration der Mangan(II)-, bzw. Cer(III)-Ionen, jedoch nicht über alle Grenzen hinaus, ab, d. h. der Induktionsfehler kann selbst bei Anwesenheit sehr großer Mengen dieser Ionen nicht völlig vermieden werden.

Die durchgeführten Versuche richten die Aufmerksamkeit auch auf den Umstand, daß bei der Titration mit den erwähnten Meßlösungen auch die Geschwindigkeit der Titration nicht indifferent ist. Kleine Titrationsgeschwindigkeit kann den Fehler bedeutend erhöhen. Unseren Erfahrungen nach sind bessere

Ergebnisse zu erzielen, wenn die Meßlösung in größeren Anteilen zugegeben wird. Die Ergebnisse sind durch diesen Kunstgriff aber nur dann zu verbessern, wenn die Lösungen sehr stark gerührt werden. Ohne Rühren erfolgt — wie oben dargetan wurde — die Reaktion zwischen Peroxyschwefelsäure und Permanganat bzw. Cer(IV)sulfat, was zu einer beträchtlichen Zersetzung der anwesenden Peroxyschwefelsäure führt.

Die besprochenen Ergebnisse geben auch eine Erklärung auf die Frage, warum die Reproduzierbarkeit der früheren Verfahren so unzureichend ist. Die zitierten Autoren kannten entweder die oben ausgeführten Gesichtspunkte nicht, oder haben sie zu erwähnen nicht für wichtig gehalten, obwohl für den mit der Methode weniger Vertrauten und weniger Übung Besitzenden, — wenn er genauere Ergebnisse erzielen will — die Verschärfung (und genaue Einhaltung) der Versuchsvorschriften unbedingt notwendig ist.

Wir sprechen Herrn Prof. Dr. Z. G. SZABÓ, Korr. Mitglied der Ungarischen Akademie der Wissenschaften für sein stätiges Interesse unseren herzlichsten Dank aus.

ZUSAMMENFASSUNG

Wenn das Wasserstoffperoxyd neben Peroxyschwefelsäure oder Peroxydischwefelsäure mit Kaliumpermanganat oder Cer(IV)sulfat gemessen wird, tritt ein wesentlicher Fehler in der gefundenen Menge des H_2O_2 und der Peroxysäuren auf. Das Verhältnis des H_2O_2 - und des Peroxysäure-Fehlers ist ungefähr 1, was darauf hindeutet, daß die Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und der Meßlösung eine Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und den Peroxysäuren (Molverhältnis 1 : 1) induziert. Es wurde gezeigt, daß die induzierte Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Peroxydisulfat durch die Mangan(II)Ionen katalysiert wird, wogegen die Cer(III)Ionen keinerlei Wirkung ausüben. Es wurde dadurch klargelegt, daß FRIEND's frühere Feststellungen teilweise gerechtfertigt, die Erklärungen von SKRABAL und VACEK aber unhaltbar sind. Es wurde auch bewiesen, daß eine große Menge Mangan(II)Ionen das Maß der Induktionsreaktion nicht vergrößert — wie es RIUS und ZULUETA fanden —, sondern es vermindert.

Es zeigte sich, daß der Induktionsfehler durch Erhöhung der Säurekonzentration, durch Erniedrigung der Temperatur bzw. durch Verminderung des Volumens der Lösung — weiterhin durch Vergrößerung der Titrationsgeschwindigkeit vermindert werden kann. Gleicherweise vermindert sich der Fehler bei Titration mit Kaliumpermanganat durch Zugabe einer größeren Menge Mangan(II)-Ionen, bzw. von Cer(III)Ionen, bei cerimetrischer Messung. Unseren Beobachtungen nach treten die Cer(IV)Ionen, ebenso wie das Kaliumpermanganat — wenn die Lösung ein Reduziersmittel oder Cer(III)- bzw. Mangan(II)-Ionen enthält — mit der Peroxyschwefelsäure in Reaktion.

LITERATUR

1. A. BAEYER und V. VILLIGER : Ber. **33**, 3488 (1900); Ber. **34**, 853 (1901); Ber. **33**, 2488 (1900).
2. J. A. N. FRIEND : J. Chem. Soc. **85**, 527 (1904); **87**, 1367 (1905); **89**, 1092 (1906).
- 2a S. SKRABAL und J. P. VACEK : Österreich. Chem. Ztg. **13**, 27 (1901).
3. A. RIUS und C. ZULUETA : Anales de Fisica y Quimica **44b**, 923 (1948).
4. REICHEL : Dissertation, München, 1912. S. Fresenius-Jander Handbuch der analyt. Chem. VIa. (Springer) 1953.
5. R. WOLFFENSTEIN und V. MAKOW : Ber. **56**, 1768 (1923).
6. A. J. BERRY : Analyst **58**, 464 (1933).
7. T. ISHIDA und M. YUKAWA : J. Chem. Ind. Japan **43**, 463 (1940).

8. JE. I. DENISSOW : Trans. Leningrad ind. Inst. Sect. Phys. math. Nr. 9. 40, (1936).
9. H. PALME : Z. anorg. Chem. **112**, 97 (1920).
10. E. SCHULEK, E. PUNGOR und J. TROMPLER : Acta Chim. Hung. **4**, 393 (1954).
11. E. MÜLLER und C. HOLDER : Z. anal. Chem. **84**, 410 (1931).
12. J. H. VAN DER MEULEN : Chem. Zbl. **110**, II. 1932 (1939).
13. V. I. KUZNYECOV und L. M. BUDJENOVA : Ж. анал. Хим. (Z. anal. Chem.) **8**, 54 (1953).
14. M. MAJZIK : Diplomarbeit, Szeged, 1955

DATA TO THE ANALYSIS OF PEROXY COMPOUNDS, II

Induction reactions proceeding during the analysis of the system $\text{H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{SO}_4$

L. J. CSÁNYI and F. SOLYMOSI

(Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, University of Szeged)

Received November 26, 1955

S u m m a r y

When hydrogen peroxide is titrated in the presence of peroxy-sulphuric acid or peroxy-disulphuric acid by potassium permanganate or ceric sulphate, a considerable error appears in the quantity of hydrogen peroxide and peroxy acids. The ratio of the error in hydrogen peroxide to that of peroxy-acids ranges about 1,0, indicating that the reaction between hydrogen peroxide and the oxidizing agent induces also between hydrogen peroxide and the peroxy-acids a reaction process according to the mole ratio 1 : 1. The authors proved that manganous ions promote the induction reaction between hydrogen peroxide and peroxy-disulphate, whereas cerous ions are inefficient. This observation showed that the earlier statement by FRIEND is partially correct, but the explanation by SKRABAL and VACEK cannot be confirmed. According to the authors, the presence of a great quantity of manganous ions reduces the rate of the induction reaction, instead of increasing it, as found by RIUS and ZULUETA. The authors are of the opinion that contamination by copper in reagents used by RIUS and ZULUETA may be responsible for the error observed in these investigations.

The authors found that the induction error may be reduced by raising the acid concentration, or the temperature of the solution, by diminishing the volume of solution and by increasing the speed of titration. Similarly, the error decreases when, at a titration by potassium permanganate, a greater quantity of manganese(II)-ions and, respectively, at a cerimetric titration, that of cerous ions are added. According to the observations of the authors, cerous ions react with peroxy-sulphuric acid just the same as with potassium permanganate.

ДАННЫЕ К АНАЛИТИКЕ ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, II.

Индукционные реакции, возникающие в процессе анализа системы $\text{H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{SO}_4$

Л. И. ЧАНИ и Ф. ШОЛЬМОСИ

(Институт неорганической и аналитической химии университета, г. Сегед)

Поступило 26. ноября 1955.

Р е з ю м е

При определении перекиси водорода перманганатом калия или сульфатом церия, в присутствии пероксисерной или пероксидисерной кислот получается значительная ошибка в обнаруженном количестве перекиси водорода и пероксикислот. Соотношение ошибки в найденном количестве H_2O_2 и пероксикислоты равно примерно 1, что указывает на то, что реакция между перекисью водорода и окисляющим веществом индуцирует реакцию между перекисью водорода и перокси-кислотами, происходящую согласно молярному соотношению 1 : 1. Обнаружено, что ионы марганца (II) оказывают каталитическое действие на индукционную реакцию перекиси водорода с пероксидисульфатом,

а ионы церия (III) не оказывают никакого действия. Тем самым удалось доказать, что сделанные ранее Фринд-ом установления отчасти обоснованные, но объяснения Скрабат-а и Вадек-а неверны. Показано и то, что большое количество ионов марганца (II) не повышает степень индукционной реакции, как это считалось Риус-ом и Залуемой, а наоборот, снижает. По мнению авторов отмеченная Риус-ом и Залуемой большая ошибка явилась вероятно результатом загрязнения ионом меди применяемого ими препарата.

Далее обнаружено, что ошибку индукционной реакции можно снизить повышением концентрации кислоты, снижением температуры и объема раствора, а также повышением скорости титрования. При титровании перманганатом калия ошибка снижается в результате добавления большого количества ионов марганца (II), а при цериметрическом титровании — под влиянием добавления избытка ионов церия (III). Согласно наблюдениям авторов, ионы церия (IV) — так-же, как и перманганат калия — вступают в реакцию с пероксисерной кислотой.

László J. CsÁNYI }
Frigyes SOLYMOsi } Szeged, Beloiannisz tér 7

FLAMMENPHOTOMETRISCHE UNTERSUCHUNG DER AUF MOLEKÜLBANDEN GEMESSENEN EMISSIONEN, II. FLAMMENPHOTOMERISCHE UNTERSUCHUNG DER BORSÄURE

E. PUNGOR und I. KONKOLY THEGE

(Institut für Anorganische und Analytische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 1. Dezember 1955*

Vor kurzer Zeit haben DEAN und THOMPSON [1] die flammenphotometrische Bestimmung der Borsäure ausführlich untersucht. In ihrer Arbeit wurden die zur flammenphotometrischen Bestimmung des Bors ausgearbeiteten Verfahren [2, 3, 4] beim Beckmann Flammenphotometer angewandt. Auf Grund ihrer Ergebnisse haben diese Forscher behauptet, daß die Streuung der Messungen ungefähr 2%, der Fehler des Mittelwertes ungefähr 1% beträgt. Dies stimmt mit unseren wiederholten, bei flammenphotometrischen Messungen gemachten Feststellungen überein. Die durch diese Forscher zur Bestimmung des Bors entwickelte Methode beruht sehr geistvoll auf einem, zwischen einem ausgewählten Maximum und einem Minimum meßbaren Emissionsunterschied, der zur quantitativen Auswertung bei Beseitigung der Grundstrahlung der Flamme verwendet wird. Unserer Meinung nach kann jedoch dieses Verfahren nur dann mit Erfolg angewendet werden, wenn während der Arbeit mit dem Flammenphotometer die neben dem Bor anwesenden Elemente bei den angewendeten beiden Wellenlängen gleichwertige Emissionen ergeben, d. h. sie bei der Auftragung der Eichkurve vermögen den Quotienten der bei diesen beiden Wellenlängen sich ergebenden Grundstrahlung nicht wesentlich zu verändern.

Die Versuchsergebnisse von DEAN und THOMPSON sind überzeugend, demgegenüber benötigen die bei den praktischen Ergebnissen angegebenen theoretischen Überlegungen noch an manchen Stellen Ergänzungen. Es wurde deshalb zweckmässig gefunden, die bei der flammenphotometrischen Untersuchung der Borsäure auftretenden Erscheinungen auf Grund der durch uns erhaltenen Ergebnisse nochmals zusammenzufassen und sich mit ihrer theoretischen Auswertung zu befassen.

Bei den Messungen wurde ein Beckmann DU Flammenphotometer verwendet. Ergänzungsweise wurde eine Zerstäuberdüse PUNGOR—HEGEDÜS [5] benützt, die aus einer, aus säurebeständigem Stahl hergestellten, mit einer Nickelkapillare versehenen Einrichtung besteht. Die zerstäubte Substanz gelangt unmittelbar in die Flamme. Da kein Photomultiplier zur Verfügung stand, wurde bei den Messungen der Spalt der optischen Einrichtung auf 0,5 mm geöffnet, um eine entsprechende Empfindlichkeit zu erhalten. Für die Untersuchungen wurde

* Vorgelegt von L. ERDEY am 24. Mai 1957.

eine Wasserstoff-Sauerstoff Flamme verwendet. Obwohl die Acetylen-Sauerstoff-Flamme eine höhere Temperatur gibt, besitzt die Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme, physikalisch-chemisch betrachtet, weniger störende Umstände. Die Lösung für unsere Untersuchungen wurde aus pro anal. Borsäure bereitet.

Versuchsergebnisse

Im Laufe der Messungen wurde zuerst geklärt, welches Bandensystem bei der Emission von Borsäure hervortritt. Dementsprechend wurde die Emission zwischen 440 und 570 $m\mu$ gemessen. Die Messungen wurden mit einer Borsäurelösung von 10^{-1} m/l unternommen. Gleichzeitig wurde untersucht, in welchem Maße sich das Spektrum ändert, wenn die Borsäure in m/l Salzsäure, in 50%igem Methylalkohol oder in 50%igem Äthylalkohol aufgelöst wurde. Der identische Charakter der mit den Alkoholen und der in ihrer Abwesenheit erhaltenen Emissionsspektren weist darauf hin, daß die Gegenwart des

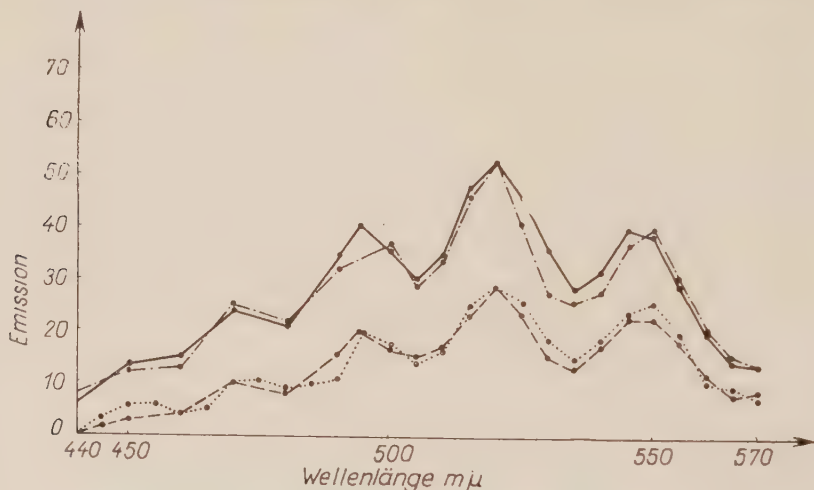


Abb. 1. Emissionsspektrum von 10^{-1} m/l H_3BO_3
 in reiner Lösung
 — · — in 50%igem CH_3OH
 — in 50%igem C_2H_5OH
 — — — in ml/l HCl

Alkohols in dem Emissionsmechanismus keine Änderung verursachte (Abb. 1). Nimmt man an, daß B_xO_y [7] für das Flammenemissionsspektrum der Borsäure verantwortlich ist, so ist zu behaupten, daß jedes Spektrum von derselben emittierenden Substanz stammt.

Einfluß der Alkohole: Um den Einfluß der Alkohole auf die Emission der Borsäure genauer untersuchen zu können, wurde bei der gleichen Borsäurekonzentration die Emission der Borsäure als Funktion der Methyl- und Äthyl-

alkoholkonzentration aufgenommen. Die erhaltenen Ergebnisse sind aus Abb. 2 ersichtlich, wonach die als Funktion der Alkoholkonzentrationen zustandekommende Emissionsänderung dieselben Unterschiede bei den beiden Alkoholen aufweist, die schon in anderen Fällen beobachtet wurden [8, 9]. Die Gestalt der Kurven stimmt mit denen, die bei Natrium [9], Calcium [10], Barium [10], Magnesium [8] und Silber [11] beobachtet wurden, überein. Um entscheiden zu können, ob die bei der Borsäure stattfindende Erhöhung der Emissionsintensität außer den schon früher beschriebenen Hauptfaktoren (Oberflächenspannung, innere Reibung, Verbrennungswärme des Alkohols) nicht auch durch Esterbildung beeinflusst wird, haben wir Berechnungen durchgeführt, bei denen die prozentuelle Emissionserhöhung des Calciums, Bariums, sowie der Borsäure verglichen wurde. Die Ergebnisse sind in Abb. 3 zusammengefaßt. Wie ersicht-

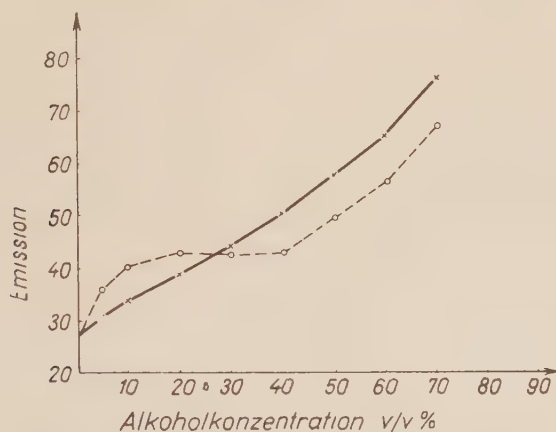


Abb. 2. Emission von 10^{-1} m/l H_3BO_3 bei 523 $m\mu$

— Äthylalkohol
 --- Methylalkohol

Spalthbreite 0,5 mm ; pH_2 : 5 ; pO_2 : 17

lich, übt die Esterbildung auf die flammenphotometrische Emission keinen störenden Einfluß aus. Im Falle der Borsäure ist die prozentuelle Emissionserhöhung annähernd dieselbe, wie bei den beiden anderen Substanzen.

Dementsprechend muß der Grund für die unter dem Einfluß des Methyl- und Äthylalkohols sich auswirkende Abweichung in den drei vorerwähnten Faktoren bzw. in der als Funktion der Alkoholkonzentration zustandekommenden Änderung dieser Werte gesucht werden [9]. Da die Oberflächenspannung und innere Reibung als Funktion der Alkoholkonzentration für jedes Alkohol durch eine andere Kurve beschrieben wird, ist es zu erwarten, daß in Gegenwart von verschiedenen Alkoholen die Emission der Borsäure sich verschiedentlich ändert. Im Falle von methanolischen Lösungen nimmt die Emission der Borsäure mit größeren Alkoholkonzentration ständig zu, dagegen hängt sie

in Gegenwart von Äthanol in mittleren Konzentrationen überhaupt nicht oder nur kaum mit der Alkoholkonzentration zusammen. Deshalb war die Wahl von DEAN und THOMPSON keine glückliche, da sie bei ihren Messungen Methanol verwendeten. Die Schwankungen der Konzentration des Methanols beeinflussen nämlich die Messergebnisse.

Weiterhin wurden Untersuchungen angestellt um zu bestimmen, ob sich in der Gegenwart von Schwefelsäure die Emission der alkoholigen Borsäurelösung ändert. Aus den Ergebnissen, die in Tabelle I eingetragen sind, ist es ersichtlich, daß die Emission der Borsäure mit ansteigender Schwefelsäurekonzentration abnimmt. Dieses Ergebnis kann durch die Änderung der Viskosität und der Oberflächenspannung der Lösung erklärt werden.

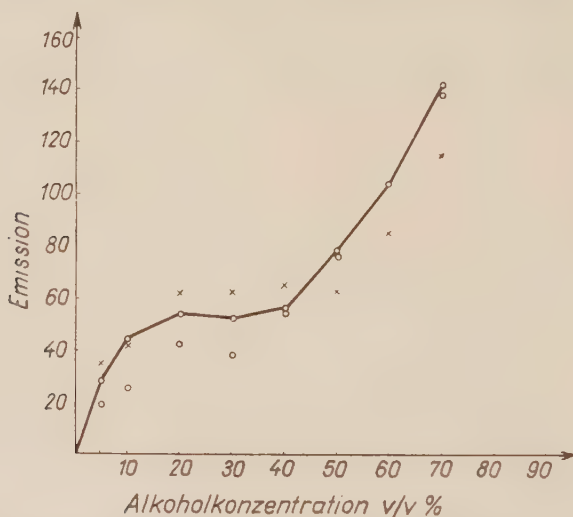


Abb. 3. Emissionserhöhung im Prozentsatz der Emission der alkoholfreien Lösung. Einfluß des Äthylalkohols auf die Emission

- bei 523 mμ auf H₃BO₃
- ×××× bei 490 mμ auf Ba
- ○ ○ bei 624 mμ auf Ca

Einfluß der Anione: In Gegenwart von Salzsäure, Schwefelsäure, Perchlorsäure, sowie von Natriumhydroxyd wurden Untersuchungen unternommen um zu bestimmen, welchen Einfluß diese auf die Boremission ausüben. Tabelle II enthält die Ergebnisse dieser Untersuchungen. Die Angaben der Tabelle wurden in der Weise ermittelt, daß man die erhaltenen Emissionen durch die Emission der reinen Lösung der der Borsäure zugeführten Komponente korrigierte. Aus den Angaben ist ersichtlich, daß die Emission der Borsäure durch die Anwesenheit von Salzsäure und Schwefelsäure in molarer Konzentration nicht gestört wird, daß die Perchlorsäure in molarer Konzentration die Emission fördert, währenddessen das Natriumhydroxyd dieselbe vermindert. Laut den

Messungen von DEAN und THOMPSON stören auch Nitrate und Haloide die Emission der Borsäure nicht, dagegen wird sie durch Acetate angeregt. Unserer Meinung nach kann dies dadurch erklärt werden, daß die Essigsäure die Oberflächenspannung der untersuchten Lösung herabsetzt, und der dadurch verur-

Tabelle I

*Emission der Borsäure in 50%iger
Methylalkohollösung als Funktion
der Schwefelsäure-Konzentration
(bei 523 m μ)*

H ₂ SO ₄ - Konzentration m/l	Emission
0	58
1	55
5	46

sachte stärkere Zerstäubungseffekt naturgemäß zu einer Zunahme der Emission führt. Bei der Perchlorsäure wird die erhöhte Emission der Borsäure durch ihre Zersetzung in der Flamme und durch den darauffolgenden Energieüberschuß erklärt.

Tabelle II

Emission der Borsäure in Gegenwart von Säuren und Natronlauge (bei 523 m μ)

H ₃ BO ₃ - Konzentration m/l	Emissionen in				
	wässriger	m/l HCl	m/l H ₂ SO ₄	m/l HClO ₄	m/l NaOH
	Lösung				
1 · 10 ⁻²	2,5	2,5	2,5	5,0	0
2,5 · 10 ⁻²	7,0	7,0	7,0	9,8	2,0
5 · 10 ⁻²	15,0	15,0	15,0	19,0	12,0
1 · 10 ⁻¹	30,0	30,0	30,0	35,8	21,0
2 · 10 ⁻¹	60,0	60,0	59,0	69,5	45,0

Wenn bei einer ständigen Natriumhydroxyd-Konzentration sich die Borsäure-Konzentration ändert, erhält man die aus Abb. 4 ersichtliche Eichkurve (Kurve 4c). Dementsprechend wird eine gegebene Menge der Borsäure in der Anwesenheit von Natriumhydroxyd inaktiv und nur ein Rest nimmt an der Lichtemission Teil. Die Eichkurve passiert nämlich nicht den Koordinatenausgangspunkt, sondern schneidet die Achse der Borsäure-Konzentration und verläuft annähernd parallel zu der Eichkurve, die mit einer reinen Borsäurelösung erhalten wurde.

Bei der Kurve *b* der Abb. 4 wurde die Eichkurve auf Grund der in Gegenwart von Perchlorsäure meßbaren Emissionen konstruiert. Auch bei diesen Messungen war der Titer der Perchlorsäure in allen Lösungen derselbe. In diesem Falle führt die Eichkurve durch den Ausgangspunkt, ihr Wert nimmt jedoch bei den verschiedenen Borsäure-Konzentrationen gegenüber den Emissionen der reinen Borsäure-Lösungen, mit demselben Prozentsatz zu. Diese Tatsache unterstützt die Behauptung, wonach in der Anwesenheit von Perchlorsäure die zur Emission verwendbare Energie zunimmt.

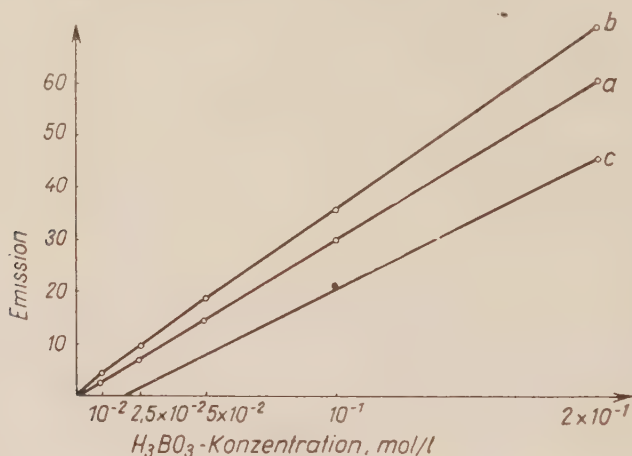


Abb. 4. Borsäureemission bei 523 m μ in Anwesenheit von verschiedenen Anionen

Zur Erforschung des Einflusses der Perchlorsäure und des Natriumhydroxyds wurde die durch ihre verschiedenen Konzentrationen bei einer ständigen Borsäuremenge hervorgerufene Wirkung untersucht. Die Meßergebnisse wurden in Tabelle III zusammengefaßt. Aus diesen Angaben ist

Tabelle III

Einfluß der Natronlauge und der Perchlorsäure auf die Emission der Borsäure (bei 523 m μ)

NaOH Konzentration m/l	Emission	HClO ₄ Konzentration m/l	Emission
0	30,0	0	30,0
10^{-1}	35,5	10^{-1}	32,5
$5 \cdot 10^{-1}$	27,5	$5 \cdot 10^{-1}$	33,0
1,0	20,0	1,0	35,8

ersichtlich, daß sich bei zunehmender Perchlorsäure-Konzentration auch die Emission der Borsäure erhöht. Dieselbe Erscheinung wurde auch im Falle des Magnesiums [8] beobachtet. Der zunehmende Energiebedarf der sich in der

Flamme abspielenden Vorgänge kann daher durch die zunehmende Perchlorsäure-Konzentration stets besser befriedigt werden. Ausserdem ist aus den Angaben der Tabelle ersichtlich, daß die Emission der Borsäure sich gemäß der Maximumkurve mit der Konzentration des Natriumhydroxyds verändert. Dieses Maximum kann der Zunahme der Konzentration des Natriumhydroxyds zugeschrieben werden, die die Oberflächenspannung der Lösung vermindert und sich in der Erhöhung des Wirkungsgrades der Zerstäubung offenbart. Gleichzeitig verursacht jedoch die Zunahme der Natriumhydroxyd-Menge im Wege der Salzbildung eine Inaktivierung. Der Vektor der beiden entgegengesetzten Wirkungen bildet eine Emissionsgleichung, die als eine Maximumkurve beschrieben werden kann.

Der Umstand, daß das Natriumhydroxyd einen Teil der Borsäure inaktivieren kann, wirft die Frage auf, ob man die Behauptung von SINGH [12], wonach die Emission in den Spektrumbereichen, in denen wir unsere Messungen unternommen haben, dem Molekül B_xO_y zuzuschreiben ist, annehmen darf. Sollte die Inaktivierung durch Salzbildung verursacht werden, was auf Grund unserer Erfahrungen anzunehmen ist, so ist es wahrscheinlicher, daß sie mit irgendeiner B-OH Gruppe zusammenhängt. Es wäre zu empfehlen, diese Frage nebst Anwendung von Deuterium enthaltender Borsäure mit Hilfe eines Apparates von größerer Trennschärfe zu untersuchen.

Die Eichkurve. Wie es aus Kurve *a* der Abb. 4 zu ersehen ist, verläuft die Eichkurve der Borsäure vollständig linear. Im Falle von Molekülspektren ist mit dem Vorkommen von Eichkurven diesen Typs zu rechnen.

Beseitigung der bei der flammenphotometrischen Bestimmung des Bors auftretenden Störungen. Bei der Borsäure, wie bei allen flammenphotometrischen Verfahren, sind die in der Emission auftretenden Unregelmäßigkeiten, die sogenannte Störung, den Erscheinungen zuzuschreiben, die sich entweder bei der Zerstäubung, oder in der Flamme abspielen. Die Störung kann auch in dem Sinn aufgefaßt werden, daß sie durch Kationen, Anionen, oder durch verschiedene Arten von Molekülen verursacht wird. Zum Teil stören die Kationen die Emission der Borsäure, weil auf der, für die Messung verwendeten Wellenlänge die Emission des Kations sich zu der der Borsäure addiert. Außer diesem Effekt meldet sich im neutralem oder alkalischem Medium auch die infolge der Salzbildung auftretende Emissionsverminderung als Störung. Sollte irgendein Metallion eine Störung dadurch verursachen, daß es bei der verwendeten Wellenlänge selbst emittiert, so kann die Bestimmung der Konzentration der Borsäure, nach den bei zwei Wellenlängen durchgeführten Messungen auf rechnerischem Wege erfolgen [13]. Wenn jedoch das Metall durch Salzbildung stört, kann die richtige Emissionsmessung durch Ansäuern erzielt werden.

Von den bisher untersuchten Anionen konnte nur im Falle der Perchlorsäure durch eine Anionen bedingte Störung der Borsäurebestimmung beobachtet werden. In den übrigen Fällen ist der Störungsgrund in der Änderung der

Oberflächenspannung und der inneren Reibung der zu zerstäubenden Flüssigkeit zu suchen. Hierher gehört auch der Fall der Essigsäure, obwohl im Laufe ihrer Verbrennung auch die Flammentemperatur eine Änderung erleidet. Auch die Beobachtung von DEAN und THOMPSON, wonach die Emission der Borsäure von der Wasserstoff-Ionenkonzentration abhängt, muß ebenfalls der Änderung des Zerstäubungswirkungsgrades zugeschrieben werden. Die richtige Erklärung für die Emissionsverminderung der Borsäure im Konzentrationsbereich zwischen 1 und 4 m/l HCl kann in der Erhöhung der Oberflächenspannung und der inneren Reibung der Lösung gefunden werden. Innerhalb gewisser Grenzen, zwischen denen auch DEAN und THOMPSON gearbeitet haben, ändert sich die innere Reibung der salzsäuren Lösungen annähernd linear. Es ist daher verständlich, daß laut der durch sie erhaltenen Ergebnisse die Störung sich mit der Verdünnung ändert. Die Zusammenhänge sind aber nicht immer so einfach. Die Verdünnung verändert nur die Charakteristiken der Lösung und wenn deren Parameter mit der Konzentration der Komponenten in der Lösung keinen gleichgerichteten Zusammenhang aufweisen, sondern z. B. eine Maximumkurve, wie auch die innere Reibung der alkoholigen Lösungen. In diesen Fällen sind jene analytische Methoden, bei denen die Störung dadurch beseitigt werden soll, daß man auch die Emission der zweifach verdünnten Lösung bestimmt und aus der gegebenenfalls auftretenden Veränderung versucht, die Konzentration zu bestimmen, nicht richtig (das Zweifache der zuletzt gemessenen Emission ist nicht gleich der Emission der Originallösung, als unrichtig zu betrachten). Zu dieser Gruppe gehört auch die Methode von GILBERT, HAWES und BECKMANN [14], deren ausführlichere Kritik an einer anderen Stelle behandelt wird.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Arbeit von DEAN und THOMPSON wurde einer kritischen Untersuchung unterworfen und die von den letztgenannten Autoren gefundenen Ergebnisse der in der letzten Zeit entwickelten Anschauung angereicht.

LITERATUR

1. J. A. DEAN und C. THOMPSON: *Anal. Chem.* **27**, 42 (1955).
2. S. TIMPANORO: *Nuovo Cimento*, **3**, 169 (1926).
3. J. S. MCHARGUE und R. K. CALFEE: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **4**, 385 (1932).
4. W. STAHL: *Z. anal. Chem.* **83**, 268 (1931).
5. E. PUNGOR und A. J. HEGEDÜS: *Magyar Kémikusok Lapja*, **9**, 178, 201 (1954).
6. R. MAVRODINEANU und H. BOITEUX: *L'analyse spectrale quantitative par la flamme* (Masson, Paris) 1954.
7. R. W. B. PEARSE und A. G. GAYDON: *Identification of Molecular Spectra*, 2. rev. Aufl. (Chapman and Hall, London) 1950.
8. E. PUNGOR und I. KONKOLY THEGE: *Acta Chim. Hung.* **11**, 23 (1957).
9. E. PUNGOR, A. J. HEGEDÜS, I. KONKOLY THEGE und E. ZAPP: *Mikrochim. Acta* 1247 (1956).
10. E. PUNGOR, A. J. HEGEDÜS: *Mikrochim. Acta* (Im Druck).
11. E. PUNGOR und I. KONKOLY THEGE: *Acta Chim. Hung.* (in Vorbereitung).
12. N. L. SINGH: *Curr. Sci.*, **11**, 276 (1942).
13. E. PUNGOR und A. J. HEGEDÜS: *Magyar Kém. Folyóirat* **61**, 308 (1955).
14. P. T. GILBERT, R. C. HAWES und A. O. BECKMAN: *Anal. Chem.* **22**, 772 (1950).

INVESTIGATION BY FLAME PHOTOMETRY OF EMISSIONS
MEASURED ON MOLECULAR BANDS, II

Investigation of boric acid by flame photometry

E. PUNGOR and I. KONKOLY THEGE

(Institute for Anorganic and Analytical Chemistry, L. Eötvös University, Budapest)

Received December 1, 1955

Summary

The authors subjected the work published by DEAN and THOMPSON to a critical study and included the results obtained into the views recently developed.

ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛОСАТЫХ СПЕКТРОВ
ИСПУСКАНИЯ, С ПОМОЩЬЮ ПЛАМЕННОГО ФОТОМЕТРА, II.

Изучение борной кислоты пламенным фотометром

Э. ПУНГОР и И. КОНКОЛЬ-ТЭГЕ

(Институт неорганической и аналитической химии университета им. Л. Этвеша, г. Будапешт)

Поступило 1. декабря 1955.

Резюме

Авторы подвергнули критическому обсуждению работы Дин-а и Томпсона и полученные ими результаты включили в создавшееся в последнее время воззрение.

Dozent Dr. Ernő PUNGOR }
Frl. Ilona KONKOLY THEGE } Budapest, VIII., Múzeum körút 4/b

BEITRÄGE ZUR LICHTABSORPTION DER CHELAT-KOMPLEXE, II.

ÜBER DEN MECHANISMUS DER LICHTABSORPTION DER ACETYLACETON-KOMPLEXE

Á. KISS und J. CSÁSZÁR

(Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität, Szeged)

Eingegangen am 4. Januar 1956*

1. Einleitung

In einer früheren Arbeit [1] wurde eine Theorie der Lichtabsorption der elektrovalenter und kovalenter Art gebundenen Chelat-Komplexen entwickelt. Im Sinne dieser Theorie werden die Fragen bei den Acetylaceton-Komplexen eingehender besprochen. Bei der Untersuchung der Term aufspaltungsfragen kommt diesen Komplexen eine besondere Bedeutung zu, da die Eigenabsorption des Acetylacetons die Banden *b* kaum verdeckt.

2. Die Strukturfragen der Komplexe

In gewisser Hinsicht besitzen die Acetylaceton-Komplexe die Eigenschaften organischer Verbindungen, indem sie in organischen Lösungsmitteln gut löslich, bzw. mehrere ohne Zersetzung destillierbar sind. Wegen ihrer großen Stabilität wurde früher bei ihnen Atombindung angenommen [2]. Da aber mehrere Komplexe der Übergangselemente beinahe in dem Maße wie das Gasion, paramagnetisch sind [3], so kann nur eine elektrovalente Bindung, bzw. eine Übergangstype derselben vorliegen [2].

Mit Ausbildung eines sechsatomigen Heterorings bildet die Enolform des Acetylacetons seine Komplexe. Im Falle einer stärkeren Bindung, von dem Radius des Metallions abhängig, sollten die Valenzwinkel geändert werden, wie dies beim Cu(II)-Komplex durch Röntgenanalyse festgestellt wurde [2, 4]. Auf Grund dieser Daten versucht M. BÁN die Lage der Banden *b* mit Perturbationsberechnungen zu berechnen [13]. Von der Deformation der Valenzwinkel und von den Bindungsabständen abhängig sollten sich die Symmetrie, bzw. die Stärke des Potentialfeldes der einzelnen Komplexe und so auch die Lage der Banden *b* ändern [1].

Wenn eine elektrovalente Bindung vorliegt, so binden die zwei-, bzw. dreiwertigen Metallionen mit planar quadratischer (D_4), bzw. oktaedrischer (O_h)

* Vorgetragen von Á. KISS am 6. Mai 1955

Anordnung zwei, bzw. drei Acetylacetonmoleküle. Wenn die Bindung der beiden Sauerstoffatome nicht gleich stark ist, so wird die O_h und D_4 Symmetrie in die C_{3v} , bzw. C_{2v} und C_{2v} , bzw. C_2 umgewandelt. Von planar tetragonalen Komplexen werden in gelöstem Zustand zwei dipolartige Lösungsmittel gebunden. So wird die Symmetrie D_4 und C_{2v} , bzw. C_2 in die D_{4h} und D_{2h} , bzw. C_{2v} umgewandelt [1].

3. Über den Mechanismus der Lichtabsorption

Diese Frage wurde von NÉMETHI [10] vor der Entwicklung der Term aufspaltungstheorie behandelt. Da die Absorptionskurven damals bei längeren Wellen nicht ausgemessen werden konnten, müssen jene ergänzt werden.

Um Wiederholungen zu vermeiden, betreffend der Erklärung der in den Kurven der Komplexe vorkommenden Banden *a* bis *g* verweisen wir auf früheren Arbeiten [1, 5].

a) Über die Banden *d*, *e* und *f*

Beim Acetylaceton steht seine saure Form (76,4%) mit seiner Ketoform (23,6%) im Gleichgewicht [6]. In der bis 220 $m\mu$ ausgemessenen Kurve des Acetylacetons (Abb. 1, K.4) ist nur eine breite, hohe, asymmetrisch ablaufende Bande bei 273 $m\mu$ vorhanden. Die Bande *e* des Acetylacetons, wenn auch etwas deformiert, ist in allen seinen Komplexen vorhanden. Die Ursachen der Deformation können die Wirkungen des Potentialfeldes der Komplexe und die mit der Bande *e* verschmolzenen, auch mit der Kurvenanalyse nicht trennbare Bande *d* sein, wie bei den Kurven der einzelnen Komplexe noch ausführlicher besprochen wird. Durch ultraviolette Strahlen wird Acetylaceton ziemlich rasch zersetzt [7]. Dieser Umstand stört aber die Ausmessung der Kurven der Komplexe nicht.

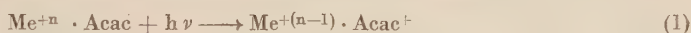
In den Kurven der Komplexe der Metallionen mit aufgefüllten äußeren Elektronenschalen (s^2p^6 , $s^2p^6d^{10}$ und $d^{10}s^2$) können außerhalb der Banden *e* des Acetylacetons nur die hohen Elektronenübersprungs-Banden *d* und *f* vorkommen.

Mit Hilfe der Analyse und Synthese der Extinktionskurven von Komplexen konnte festgestellt werden, daß die Bande *e* des Acetylacetons in seinen Komplexen etwas nach den langen, bzw. kurzen Wellen verschoben wird (Tab. I). Auffallend ist, daß die Extinktion des Acetylacetons in seinen Be(II)-Komplexen etwas abnimmt. Dies kann durch die teilweisen Zersetzung des Komplexes während des Auflöserns in 96%igem Äthanol verursacht werden. Darauf weist die Verflachung der Kurven der Komplexe der Metallionen mit aufgefüllten äußeren Elektronenschalen hin (Abb. 1). Außerdem, wird diese Verflachung beim Überschuß von Acetylaceton kleiner, und in Hexan gelöst verschwindet sie gänzlich.

Tabelle I

Komplex	Σe	Grundterm	Symm.	Erwart. b	Banden e und f	
Be(II)-Acac ₂ in Äthanol	s ²	¹ S	C _{2v}	—	293 (3,75)	240 (2,46)
in Hexan				—	294 (4,49)	240 (3,31)
Mg(II)-Acac ₂	p ⁶	¹ S	C _{2v}	—	285 (4,32)	225 (3,00)
Zn(II)-Acac ₂	d ¹⁰	¹ S	C _{2v}	—	284 (4,40)	218 (2,88)
Cd(II)-Acac ₂	d ¹⁰	¹ S	C _{2v}	—	286 (4,34)	217 (3,22)
Al(III)-Acac ₃	p ⁶	¹ S	C _{3v}	—	286 (4,42)	216 (3,22)
Th(IV)-Acac ₄	p ⁶	¹ S	C _{3v}	—	278 (4,27)	—

Wegen der Wechselwirkung zwischen Metallion und Acetylacetonmolekül wird die Energie des Elektronenübersprunges herabgesetzt:



Somit liegt die Bande d in dem langwelligeren Spektralgebiet als die Bande e . Sie kann freistehend, bzw. mehr oder weniger mit der Bande e verschmolzen vorkommen. Durch vollständige Verschmelzung beider Banden wurde eine Verbreiterung der Bande e verursacht (Th(IV)-, Al(III)-, Cd(II)-Komplexe). In solchen Fällen können die beiden Banden sogar mit der Kurvenanalyse [8] voneinander nicht getrennt werden. Beim Zn(II)- und Mg(II)-Komplexen tritt die Bande d als Nebenmaximum auf (Tab. I, Abb. 1).

Wegen der Chelat-Bindung wird der Elektronenübersprung unbedingt nicht vor sekundären photochemischen Vorgängen begleitet (1). Zur Entscheidung dieser Frage sollten quantitative photochemische Versuche ausgeführt werden.

Bei den Cu(II)-, Pd(II)-, Mg(II)- und Zn(II)-Komplexen (Tab. II) erscheint im kurzwelligeren Spektralgebiet eine niedrigere ($\log \varepsilon \sim 2$) Bande, sie kann eventuell als Bande f



aufgefaßt werden. Dabei kann das Lösungsmittelmolekül als Elektronenakceptor eine Rolle spielen. Sie kann auch eine, nach den langen Wellen verschobene, Bande e des Acetylacetons sein. Da jene Bande im Hexan ebenfalls an der gleichen Stelle erscheint (Tab. II), kommt der zweiterwähnten Erklärung eine größere Wahrscheinlichkeit zu.

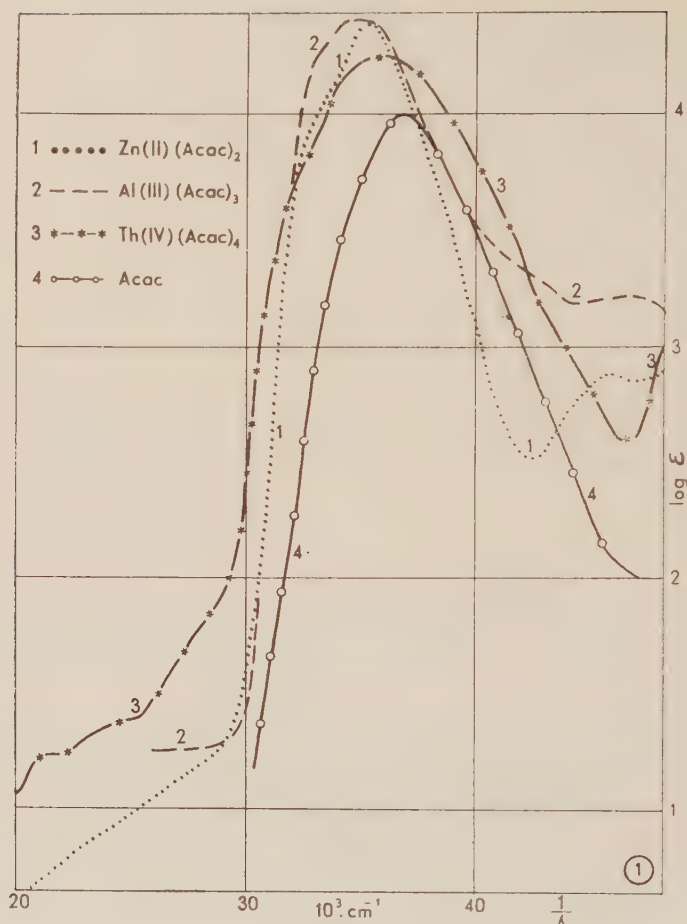


Abb. 1

b) Über die Banden b und c

Solange das Zentralion ungepaarte d-Elektronen besitzt, kommen in den Kurven der Komplexe der Übergangselemente außerhalb der Banden d, e und f auch die Banden b und c vor [1, 5]. Die Versuchsdaten der Tabelle II bedürfen folgende Erklärungen:

Nach dem magnetischen Moment der paramagnetischen Komplexe [3] ist mit großer Wahrscheinlichkeit zu erwarten, daß der Grundterm der Komplexe derselbe sei, wie der des Gasion. Diese Folgerung wird durch die Term-aufspaltung der Komplexe bestätigt.

Bei den nach der Koordinationszahl sechs aufgebauten Komplexen weist die Anzahl der Banden b (Tab. II) darauf hin, daß das Acetylaceton-

molekül an den zwei Koordinationsstellen verschieden stark gebunden wird. Somit ist die Symmetrie des Potentialfeldes jener Komplexe C_{3v} anstatt O_h (vgl. Kap. 2).

Da bei den planar quadratischen Komplexen die irreduziblen Darstellungen der erwarteten Symmetriegruppen D_{2h} und C_{2v} eindimensional sind, tritt bei beiden die maximale Term aufspaltung ($2L + 1$) auf. Demzufolge kann nach der Anzahl der Banden b nicht entschieden werden, welche Symmetrie vorliegen wird [1].

Ein Vergleich der relativen Lage der Banden b der einzelnen Acetylaceton-Komplexe mit anderen elektrovalenten Komplexen von gleicher Symmetrie zeigt, daß die Wechselwirkungskräfte die Unterterme des aufgespalteten Grundtermes bei demselben Zentralion in verschiedenem Maße verschieben. Nach den Modellrechnungen von HARTMANN und FISCHER-WASELS [9] ist dies Verhalten zu erwarten. Mangels zuverlässiger Stoffkonstanten kann aber eine quantitative Bestätigung mit Perturbationsrechnungen nicht gegeben werden [1].

Es wurde bereits früher [5] experimentell gezeigt, daß eventuell wegen der stärkeren Wechselwirkung, die Banden b der einfachen elektrovalenten Komplexe höher sind, als jene des hydratisierten Atomions, außerdem, daß bei den Ionen der Elemente mit höherer Ordnungszahl, wenn auch die Anzahl der d-Elektronen die gleiche ist, die Intensität der Banden b größer ausfällt. Dasselbe betrifft auch die Banden b der Acetylaceton-Komplexe. Auffallend ist aber, daß auch bei demselben Komplex die einzelnen Banden b ziemlich große Höheunterschiede aufweisen (Tab. II). Dies deutet darauf hin, daß die Wahrscheinlichkeit der einzelnen verbotenen Übergängen zwischen den Aufspaltungsprodukten des Grundtermes durch das Potentialfeld des Komplexes verschieden stark beeinflußt wird. Diese Hinweise zeigen, wie viele Fragen der Term aufspaltungen noch experimentell aufgeklärt werden sollten.

Beim Fe(III)-Komplex, fällt die Term aufspaltung wegen d^5 -Elektronen aus [1, 5], so sind keine Banden b , nur die viel niedrigeren Interkombinations-Banden c vorhanden (Abb. 2, K. 2). Auch bei den Komplexen der übrigen Übergangselemente kommen die Banden c vor, sie können im Falle einer günstigen Lage der Banden b und c nachgewiesen werden. Nur im Besitze von Perturbationsrechnungen, wenn die Aufspaltung aller Terme des Gasions berechnet wird, kann die Zahl der Banden c angegeben werden.

Wie die übrigen Co(III)-Komplexe, so ist auch Co(III)-Acetylaceton diamagnetisch [2]. Wird dieses Verhalten durch die kovalente Bindung verursacht, so sollten keine ungepaarte d-Elektronen vorhanden sein [11]. Trotzdem tritt bei allen Co(III)-Komplexen eine Term aufspaltung auf. So sollte der Diamagnetismus bei elektrovalenter Bindung derart entstehen, daß ein Aufspaltungsprodukt eines höher liegenden Singlett-Termes mit größerer Drehimpulsquantenzahl als S am tiefsten liegt.

Die Kurvenanalysen führten zu folgenden Resultaten:

Tabelle II

Komplex	Σd	Grund- term.	Symm.	Erwart. ν	B a n d e n b	Banden d	Banden e und f
Acac							273 (4,02)
Cr(III)-Acac ₃	3	⁴ F	C _{3v}	4	1900 (2,48)	384 (2,72)	263 (4,06)
Mn(III)-Acac ₃	4	⁵ D	C _{3v}	2	1750 (2,94)	415 (2,70)	284 (4,65)
Fe(III)-Acac ₃ in Äthanol in Hexan	5	⁶ S	C _{3v}	—	—	—	230 (4,16)
					437 (3,47)	355 (3,49)	270 (4,35)
Co(III)-Acac ₃	6	⁵ D	C _{3v}	2	1750 (1,74)	440 (3,46)	230 (3,92)
					—	352 (3,49)	274 (4,14)
Co(II)-Acac ₂	7	⁴ F	C _{2v}	6	1720 (1,14)	415 (2,58)	257 (4,54)
					1150 (0,48)	—	290 (4,06)
Ni(II)-Acac ₂ in Äthanol ... in Hexan	8	³ F	C _{2v}	6	1850 (1,42)	410 (1,10)	295 (4,20)
					1100 (0,67)	—	—
					1900 (1,43)	410 (1,10)	294 (4,15)
Pd(II)-Acac ₂	8	³ F	C _{2v}	6	1730 (2,45)	390 (2,22)	225 (4,42)
					~530 (1,04)	325 (3,98)	~255 (4,10)
Cu(II)-Acac ₂	9	² D	C _{2v}	4	1570 (1,86)	380 (1,84)	240 (4,06)
					—	—	292 (4,30)

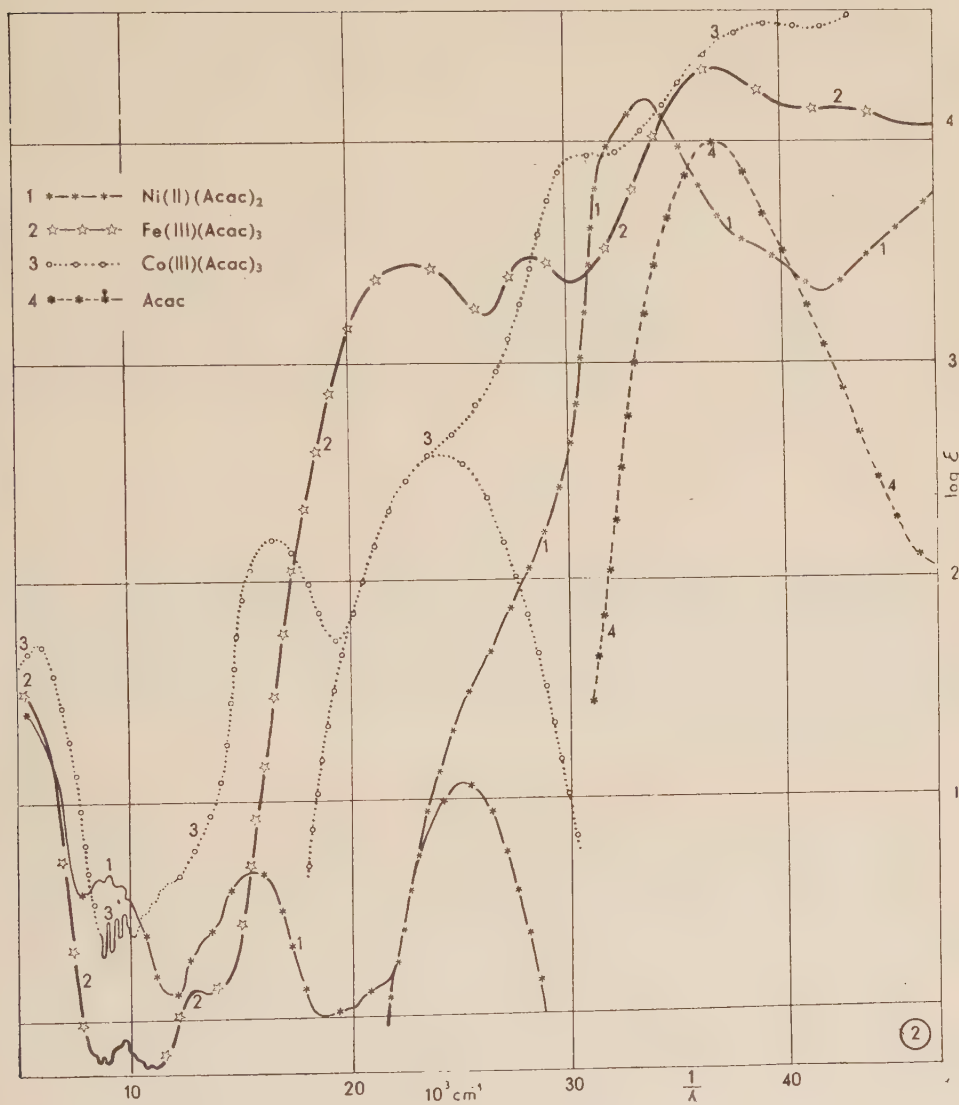


Abb. 2

Bei jedem Komplex konnte die Bande *e* des Acetylacetons nachgewiesen und auch die kurzwelligste Ternaufspaltungs-Bande *b* von dieser isoliert werden. Besonders bei den Komplexen der Elemente mit unaufgefüllten äusseren Elektronenschalen konnten die miteinander stark verschmolzenen Banden *d* und *e* voneinander nicht getrennt werden. Um zu zeigen, daß an wenig strukturierten Teilen der Kurven auch ihre Analyse zu keinen befriedigenden Resultaten führen kann, wurde die Analyse der Kurve des Co(III)-Acetylacetons in einer früheren Arbeit wiedergegeben [11].

4. Die Arbeitsweise

Die Komplexe wurden nach Literaturangaben [12] derart hergestellt, daß die Karbonate bzw. die Hydroxyde der betreffenden Metallionen in frisch destillierten Acetylaceton aufgelöst wurden. Die Rohprodukte wurden durch wiederholtes Umkristallisieren gereinigt und analysiert.

Die Absorptionskurven wurden bei Zimmertemperatur, 1,0, 0,1 und 0,01 cm lange Küvetten benützend, mit Beckmann DU Spektralphotometer in absolutem Äthanol zwischen 210 und 2000 m μ ausgemessen. Die teilweise verschmolzenen Banden wurden mit der Kurvenanalyse [8] voneinander getrennt.

ZUSAMMENFASSUNG

Auch in seinen Komplexen behält Acetylaceton seine charakteristische Eigenabsorption. In den Kurven der Komplexe der Metallionen mit aufgefällter äußerer Elektronenschale treten nur die Banden des Acetylacetons und Elektronenübersprungs-Banden auf. Bei den Komplexen der Übergangselemente mit unaufgefällter d-Schale kommen zu jenen auch die Ternaufspaltungs-Banden hinzu. Die Anzahl derselben hängt von dem Grundterm und von der Symmetrie des Potentialfeldes der Komplexe ab. Auch durch die Ternaufspaltung wurde die elektrovalente Bindungsart der Komplexe bestätigt.

LITERATUR

1. Á. KISS : Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **9**, 257 (1957); Acta Chim. Hung. (im Druck).
2. A. E. MARTEL u. M. CALVIN : Chemistry of the Metal Chelate Compounds (New York) 1952.
3. L. CAMBI u. L. SZEGŐ : Ber. **64**, 259 (1931). D. P. MELLOR u. H. GOLDACRE : J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales **73**, 233 (1940).
4. E. A. SUGAM : (Докл. Акад. Наук. СССР (Ber. Akad. Wiss. SSSR) **81**, 853 (1951).
5. Á. KISS : Tagungsber. Chem. Ges. DDR. Hauptjahrestagung 1954. (Akad. Verlag) 1955 : Z. anorg. allg. Chem. **282**, 141 (1955); Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **6**, 37, 77 (1955); **7**, 367 (1956); Acta Chim. Hung. **10**, 39 (1956).
6. H. GROSSMANN : Z. physik. Chem. **109**, 305 (1924).
7. E. R. BLOUT, V. W. EAGER u. P. C. SILVERMANN : J. Am. Chem. Soc. **63**, 566 (1946).
8. Á. KISS u. C. SÁNDORFFY : Acta Chem. Physica Univ. Szeged **2**, 71 (1948).
9. H. HARTMANN u. H. FISCHER—WASELS : Z. physik. Chem. N. F. **4**, 297 (1955).
10. L. NÉMETHI : Dissertation (Szeged) 1943.
11. Á. KISS : Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **8**, 59 (1956); Acta Chim. Hung. (im Druck).
12. G. GACH : Monatsb. Chem. Wien **1900**, 116; K. HAGER : Z. anorg. allg. Chem. **162**, 82 (1927); A. E. FINN, G. C. HAMPSON u. L. E. SUTTON : J. Chem. Soc. **1938**, 1254; L. F. HATCH, G. SUTHERLAND : J. org. Chem. USA **13**, 249 (1948); G. H. CARTLEDGE : J. Am. Chem. Soc. **73**, 4416 (1951).
13. M. BÁN : Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **9**, 245 (1957); Acta Chim. Hung. (im Druck).

DATA TO THE LIGHT ABSORPTION OF CHELATE COMPLEXES, II

On the mechanism of light absorption of acetylacetone complexes

Á. KISS and J. CSÁSZÁR

(Institute of General and Physical Chemistry, University of Szeged)

Received January 4, 1956

Summary

Acetylacetone shows also in its complex compounds its light absorption characteristics. In the extinction curves of complexes formed by metal ions with saturated external electron shells, only the bands of acetylacetone and the bands of electron jumps occur. At the complexes of the transition elements with unsaturated d-shells, also the term splitting bands appear, in addition to the former mentioned ones. The number of the term splitting bands depend on the basal term and on the symmetry of the potential field of the complex. The electrovalent bond of the complexes are confirmed as well by the term splitting.

ДАННЫЕ К ПОГЛОЩЕНИЮ СВЕТА КОМПЛЕКСАМИ ХЕЛАТА, I.

О механизме поглощения света комплексами ацетилацетона

А. КИШШ и Й. ЧАСАР

(Кафедра общей и физической химии университета г. Сегед)

Поступило 4 января 1956 г.

Резюме

Ацетилацетон сохраняет характерное поглощение света и в своих комплексах. На кривых поглощения комплексов ацетилацетона, образовавшихся из ионов металла с насыщенным внешним электронным орбитом, появляются лишь полосы ацетилацетона и полосы перескока электрона. При комплексах переходных элементов, имеющих насыщенные d-орбиты, кроме выше сказанных, имеются также и полосы расщепления термов. Число последних зависит от основного терма и от симметрии потенциального пространства комплекса. Электровалентная связь комплексов доказывается и расщеплением терма.

Prof. Dr. Árpád Kiss }
József Császár } Szeged, Rerrich Béla tér

ANWENDUNG VON METHYLORANGE-MESSLÖSUNGEN IN DER MIKROANALYSE; HELIANTHOMETRIE

HELIANTHOMETRISCHE—MIKROVOLUMETRISCHE BESTIMMUNG VON FERRO-EISEN UND WASSERSTOFFPEROXYD

GY. ALMÁSSY und I. DEZSŐ

(Institut für Medizinische Chemie der Medizinischen Universität, Debrecen)

Eingegangen am 17. März 1956*

In der Analytik gelangen sehr häufig indirekte Methoden zur Anwendung, bei denen wir den zu messenden Bestandteil mit Reagensüberschuß reagieren lassen und den Überschuß mit einer geeigneten Meßlösung zurücktitrieren. Insbesondere bei den Redoxy-Titrierungen (vor allem Jodometrie) gibt es eine reiche Literatur über indirekte Methoden. Diese Titrierungen lassen sich indessen in Mikroausmaßen, mit geringen Substanzmengen nur in verhältnismäßig wenigen Fällen durchführen.

In einer früheren Arbeit [1] hatten wir die volumetrische Bestimmung des Chromat-Ions beschrieben, wo wir als Meßlösung stark verdünnte (0,001%ige) Methylorangelösung verwendeten. Nach dieser Methode konnten je ml 0,5 γ Chrom bestimmt werden. Wir hatten also eine Methode in der Hand, mit deren Hilfe wir kleine Chromat-Ionenmengen genau titrieren können, so daß die Möglichkeit zur Ausarbeitung einer empfindlichen indirekten Mikromethode bestand. Das Chromation ist nämlich als energisches Oxydationsmittel



imstande, zahlreiche Ionen zu oxydieren, und wird es zur Oxydation im Überschuß verwendet, läßt sich der Überschuß mit Methylorange-Meßlösung zurücktitrieren.

Zuerst hielten wir es für erforderlich, die optimalen Bedingungen der Chromattitration experimentell festzustellen. Bei diesen Untersuchungen achteten wir darauf, daß das Volumen der bei den Bestimmungen verwendeten Untersuchungslösung weder zu klein noch zu groß sei. Die Chromatbestimmung erfolgte nämlich bei der erwähnten Methode [1] in 2 ml Ausgangsvolumen; dieses Volumen ist jedoch für eine indirekte Bestimmung zu klein.

Meßlösung und Reagenzien zur Chromatbestimmung

1. *Methylorange-Meßlösung*: 0,1 g Methylorange *pro analysi* wird pro 1 Liter gelöst und die Lösung auf das 10fache verdünnt.
2. *Konzentrierte Phosphorsäure* ($d = 1,7$).

* Vorgelegt von L. ERDEY am 24. Mai 1957.

3. 5%ige Ferrichloridlösung: 5 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ lösen wir in 10 ml konzentrierter Salzsäure und ergänzen die Lösung mit destilliertem Wasser auf 100 ml.
4. Gesättigte Natriumoxalatlösung.
5. 10%ige Sodalösung: 10 g (wasserfreies) Na_2CO_3 lösen wir in 100 ml dest. Wasser.
6. 0,001n Kaliumbichromatlösung: 4,9035 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ lösen wir in 1 Liter Wasser und verdünnen diese Lösung auf das 100fache.

Titration mit Methylorange-Meßlösung

Die Chromation-Bestimmung beruht darauf, daß Methylorange in Anwesenheit von Oxalation als komplexbildender Substanz durch die beschleunigende Wirkung von Ferriion und Licht zu einem farblosen Produkt oxydiert wird. Die Reaktion geht in schwach saurem Medium (Phosphatpuffer) vor sich, und im Endpunkt der Titration schlägt die gelblichgrüne Farbe der Lösung in blaßrot um. Die Titration muß entweder bei Tageslicht oder in den Abendstunden unter Anwendung einer Tageslichtglühbirne vorgenommen werden. In beiden Fällen wird jeweils eine andere Methylorangemenge verbraucht, da Geschwindigkeit und Natur der Reaktion in hohem Maße von der Lichtintensität abhängen. Um konstante Titrationsergebnisse zu erzielen, empfiehlt es sich, bei den Titrationen stets eine Tageslichtglühbirne zu verwenden. Der Farbumschlag ist auf weißem Hintergrund gut wahrnehmbar.

Die Chromattitrationen wurden folgendermaßen ausgeführt:

Zu 1 ml 0,001n $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung wurde 0,5 ml konz. Phosphorsäure, 0,1 ml 5%ige FeCl_3 -Lösung, 1 ml 10%iges Na_2CO_3 und 0,5 ml gesättigtes Natriumoxalat zugegeben. Die so gewonnene Lösung wurde mit einer 0,001%iger Methylorangelösung, tropfenweise zugegeben, aus einer Bürette mit 0,02 ml Einteilung titriert und der Kolben nach Zugabe von jeweils 3—4 Tropfen Methylorange in einer Entfernung von 20—30 cm unter die Tageslichtglühbirne gehalten. Die Titration wurde sofort nach Zugabe des Natriumoxalats begonnen, damit das Chromat beim Stehen kein Oxalat verbrauchte.

Es wurde festgestellt, daß wenn das Ausgangsvolumen nicht 1 ml, sondern mehr (5, 10, 15 ml usw.) war, zur Titration verschiedene Methylorangemengen benötigt wurden. In Tabelle I ist angegeben, wieviel Methylorange-Meßlösung bei verschiedenen Ausgangsvolumina zur Titration verbraucht wurde. Die Titrationen wurden in Erlenmeyerkolben von 25, 50 bzw. 100 ml vorgenommen.

Wie aus Tabelle I hervorgeht, nimmt die Menge der verbrauchten Meßlösung mit der Verdünnung zu.

Noch besser läßt sich dies aus Abb. 1 feststellen, wo die Ausgangsvolumina als Funktion der verbrauchten Meßlösungsmenge angegeben sind.

Die Zunahme der Menge der verbrauchten Meßlösung mit der Verdünnung erklärten wir folgendermaßen: In der Reaktion zwischen Chromat und Methylorange nimmt auch die Oxalsäure teil und wird je nach der Verdünnung in verschiedener Menge verbraucht. In je größerem Volumen die Titration vorgenommen wird, um so mehr Methylorange und um so weniger Oxalsäure ver-

Tabelle I

Ausgangsvolumen, ml	Zur Titration verwendete 0,001%ige Methylorange, ml	Äquivalentgewicht ($\pm 10\%$)
1	3,7	<u>Molgewicht</u> 8
2	4,4	
4	5,2	<u>Molgewicht</u> 6
6	5,7	
8	6,2	<u>Molgewicht</u> 4
10	6,55	
15	7,25	
20	7,6	
30	7,55	
40	7,6	

braucht, wie aus Tabelle I hervorgeht, das Chromat. Aus der Literatur ist bekannt, daß das Chromation in Anwesenheit von Oxalat Indigo oxydiert [3, 4]. SCHILOW [5] führte diese Reaktion auf die kopulative Oxydation von Oxalsäure und Indigo zurück. Die gleiche Erklärung läßt sich teilweise auch auf die Reaktion Chromat-Oxalat-Methylorange anwenden.

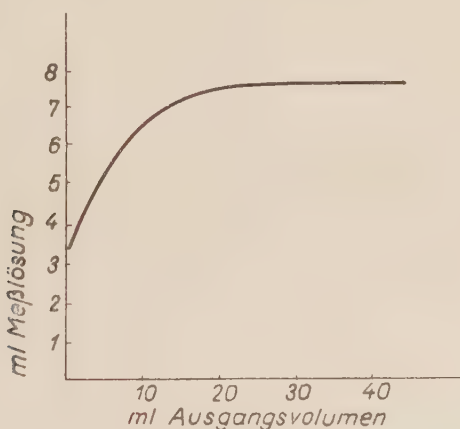


Abb. 1

Wie unsere Untersuchungen ergaben, werden zur Titration je nach der Ferriionenkonzentration verschiedene Methylorangemengen verbraucht und auf den Meßlösungsverbrauch ist die nicht allzu große Konzentrationserhöhung des Oxalations ohne wesentlichen Einfluß. Die Ergebnisse der bei verschiedenen Ferriionenkonzentrationen durchgeführten Titrationen sind auf Abb. 2 zusammen-

mengefaßt. Die in Abb. 2 vorkommenden Titrationsresultate beziehen sich auf 5 ml Ausgangsvolumen.*

Abb. 2 scheint zu beweisen, daß die Menge der verbrauchten Meßlösung die Funktion der Eisen(III)-Konzentration darstellt. Auch Abb. 1 beweist dasselbe, da sich auch hier mit der Veränderung (Verdünnung) der Eisen(III)-Konzentration die Menge der verbrauchten Meßlösung verändert.

Wir stellten weiterhin fest, daß die katalysierende Wirkung des Lichtes in Abwesenheit des Ferriions beinahe ausbleibt und es ferner zur Katalyse der gemeinsamen Anwesenheit des Ferri- und Oxalations bedarf.

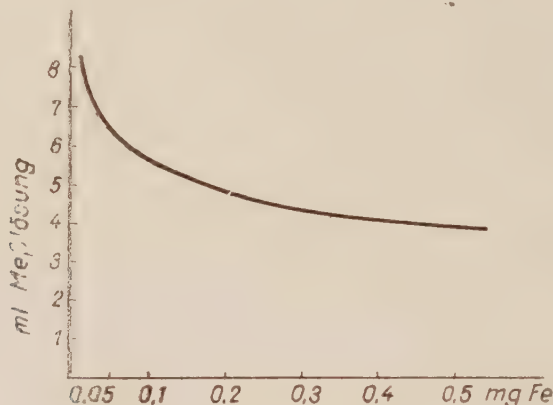


Abb. 2

Aus vorstehendem geht hervor, daß das Oxalation einerseits, mit dem Chromion einen stabilen Komplex bildend, das Redoxpotential des Systems erhöht, anderseits, mit dem Ferriion einen Ferrioxalatkomplex bildend, einen photokatalytischen Prozess in Gang setzt. Infolgedessen wird die Chromat-Methylorangereaktion beschleunigt, und als Nebenprozess bildet sich aus Ferrioxalat durch die Photokatalyse teilweise Kolendioxyd.

Da ein und dieselbe Chromatmenge je nach der Verdünnung verschiedene Mengen Methylorange oxydiert, wird naturgemäß auch das Äquivalentgewicht von Methylorange je nach der Verdünnung verschieden sein. In Tabelle I haben wir für einige Verdünnungen das Äquivalentgewicht von Methylorange angegeben. Bei den Berechnungen wurde das Molgewicht von Methylorange mit 327,3 angenommen.

Aus Tabelle I ergibt sich, daß die Menge der verbrauchten Meßlösung bei den Ausgangsvolumina von 20, 30 und 40 ml einen konstanten Wert annimmt.

* Bei kleinerem Anfangsvolumen ist auch der Einfluß von Eisen(III) auf den Meßlösungsverbrauch geringer. Indessen stellten wir fest, daß die Anwesenheit von 1 mg Fe(III), insbesondere bei Anwendung der Tageslichtglühbirne, bereits etwa 10% Abweichung hervorrufen kann. Die in unserer erwähnten Arbeit [1] im Zusammenhang mit Eisen(III) mitgeteilte diesbezügliche Angabe müssen wir demnach berichtigen.

Das eigentliche, von der Verdünnung bereits unabhängige Äquivalentgewicht von Methylorange ist also einem Viertel seines Molgewichtes äquivalent. Deshalb schien es am zweckmäßigsten, die Titration in 20 ml oder größeren Ausgangsvolumina vorzunehmen. Während der Titration stellten wir jedoch fest, daß mit der Verdünnung zwar die Schärfe des Farbumschlages zunimmt, aber in sehr verdünnten Lösungen (10, 20, 30 ml usw.) die Beobachtung des Endpunktes bereits unsicher ist, die Reaktionsgeschwindigkeit stark abnimmt und daher die Titration sehr langwierig wird. Wir fanden, daß vom Gesichtspunkt der Schärfe des Farbumschlages 5 ml Ausgangsvolumen die optimale Menge ist. Wir untersuchten, ob bei diesem Ausgangsvolumen, wenn wir verschiedene Chromatmengen titrieren, der Methylorangeverbrauch zum Chromatgehalt im Verhältnis steht.

Zwecks Erzielung genauer Resultate wurden die Titrationen folgendermaßen ausgeführt: Zu der zu titrierenden Lösung wurde jeweils 0,5 ml Methylorange-Meßlösung zugegeben und den Titrierkolben nach Zugabe von je 0,5 ml Meßlösung unter die Tageslichtglühbirne (in etwa 20—30 cm Entfernung) gestellt, bis die Reaktion zustande kam, d. h. die Lösung grün wurde. Nach Zugabe der letzten 0,5 ml Methylorangemenge blieb die Lösung noch minutenlang rot. Hiernach wiederholten wir die Titration mit einer neuen Probe, gaben aber die letzte Methylorangemenge von 0,5 ml nicht auf einmal, sondern tropfenweise zur Lösung, bis diese nach Zugabe des letzten Tropfens eine bleibende blaßgrüne Farbe annahm. Die erste Titration war also orientierender Natur.

Die Meßergebnisse sind in Tab. II veranschaulicht.

Tabelle II

Eingemessene 0,001n $K_2Cr_2O_7$ ml	Zur Titration verbrauchte 0,001%ige Methylorangelösung ml
0,1	0,57
0,2	1,13
0,3	1,69
0,4	2,32
0,5	2,87
0,6	3,48
0,7	4,06
0,8	4,66
0,9	5,23
1,0	5,75

Tabelle II zeigt, daß zwischen der verbrauchten Meßlösung und dem Chromatgehalt ein linearer Zusammenhang besteht, der die indirekte Bestimmung der chromatreduzierenden Ionen mit Methylorange-Meßlösung ermöglicht.

Wir untersuchten die Anwendbarkeit von Methylorange und stellten fest, daß sich mehrere reduzierende Ionen damit indirekt bestimmen lassen. Die neuartige volumetrische Methode benannten wir nach Methylorange »*Heli-anthometrie*«.

Bestimmung von Ferroeisen

Das Ferroion wird vom Bichromation in saurer Lösung bereits kalt zu Ferri oxydiert. In dünner Lösung (etwa 0,0001n Konzentration) ist die Reaktion nur dann quantitativ, wenn Bichromat im Verhältnis-zum Ferroion in geringem Überschuß anwesend ist. Die Bestimmung erfolgt daher in der Weise, daß man zur ferroionhaltigen Lösung Bichromatüberschuß gibt und diesen mit Methylorange-Meßlösung zurücktitriert.

Zur Bestimmung bereiteten wir aus Mohrschem Salz 0,001n Ferrostamm-lösung (in bezug auf Schwefelsäure 0,1n), deren Ferrogehalt mit 0,01n KMnO_4 bestimmt wurde. Nach unseren permanganometrischen Messungen enthielt die Stammlösung je ml 56 γ Ferroeisen. Von dieser Lösung verwendeten wir zur Bestimmung 0,1—0,9 ml.

Die Bestimmung wurde folgendermaßen vorgenommen: In einen Erlenmeyerkolben von 25 ml wurden 1 ml 0,001n Kaliumbichromatlösung und 0,5 ml. konz. Phosphorsäure eingemessen. Hiernach versetzte man die Lösung im Kolben mit 0,1—0,9 ml Fe(II)-Stammlösung und ergänzte die Volumina auf 6,5 ml. Die Oxydation ging etwa innerhalb 1 Minute vor sich. Die so gewonnenen Lösungen versetzte man mit den zur Bestimmung benötigten Reagenzien: 0,1 ml 5%iges FeCl_3 , 1 ml 10%iges Na_2CO_3 , 0,5 ml gesättigtes Natriumoxalat. Sogleich nach Zugabe des Oxalats begann man die Titration, die zwecks Erzielung genauer Resultate in der oben beschriebenen Weise ausgeführt wurde. Zwecks Berechnung des Eisengehaltes wurde die Titration auch ohne Eisen(II) mit destilliertem Wasser (die Berechnung jedoch später) vorgenommen. Die Bestimmungsergebnisse sind in Tabelle III enthalten.

Tabelle III

Fe(II) eingemessen γ	Fe(II) gefunden γ	Abweichung γ	Fehler %
5,6	5,8	+ 0,2	+ 3,5
11,2	10,8	— 0,4	— 3,5
22,4	22,5	+ 0,1	+ 0,4
33,6	34,2	+ 0,6	+ 1,7
44,8	46,1	+ 1,3	+ 2,9
50,4	48,2	— 2,2	— 4,3

Wie Tabelle III ergibt, kann man die Bestimmungen innerhalb der bei Mikromethoden zulässigen Fehlergrenzen anerkennen.

Die zur Titration benutzte Ferrolösung ist im allgemeinen säurehaltig. Wir untersuchten daher, welches der maximale Säuregehalt ist, der die Bestimmung noch nicht stört, und stellten fest, daß die untersuchte Lösung höchstens 0,1n Säure enthalten darf. In dieser Konzentration wirken Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure nicht störend.

Bei der Untersuchung des Einflusses fremder Ionen fanden wir, daß Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} in 200facher, Al^{3+} , Cu^{2+} in 100facher Menge, Co^{2+} in einer Menge von 0,5 mg nicht stören. Auch die Alkalien stören die Bestimmung in mehrhundertfacher Menge nicht.

Bei der Untersuchung des Ferriions wurde festgestellt, daß es nur in beschränkter, höchstens in 15—20facher Menge anwesend sein darf. Die ist verständlich, da der Methylorangeverbrauch des Chromations bis zu einem gewissen Grade von der Ferriionenkonzentration abhängt. Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} stören in einer Menge von 20 mg, NO_3 in der Menge von 5 mg nicht.

Beschreibung der Methode

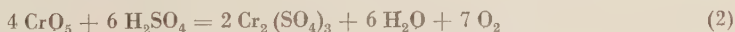
In einen Erlenmeyerkolben von 25 ml wird 1 ml 0,001n Kaliumbichromatlösung und 0,5 ml konz. Phosphorsäure eingemessen und 1—5 ml höchstens 0,1n säurehaltige Untersuchungslösung zugegeben. Das Volumen wird mit destilliertem Wasser auf 6,5 ml ergänzt. Die Oxydation geht innerhalb 1 Minute vor sich. Hiernach gibt man zum Kolbeninhalt die zur Bestimmung erforderlichen Reagenzien und nimmt die Titration sofort vor. Durch vorherige orientierende Titration wird die Genauigkeit der Bestimmung erhöht.

Sodann wird die Titration statt mit Fe(II) -Lösung auch mit destilliertem Wasser durchgeführt. Werden zum destillierten Wasser a ml Meßlösung, zur Fe(II) -Lösung b ml Meßlösung verbraucht und beträgt das Volumen der zur Bestimmung eingemessenen Untersuchungslösung c ml, läßt sich der prozentuale Fe(II) -Gehalt der Lösung folgendermaßen errechnen:

$$\text{Fe (II)} \gamma \% = \frac{(a - b) 55,84}{ac} 100$$

Bestimmung von Wasserstoffperoxyd

Die Bestimmung von H_2O_2 beruht darauf, daß es in säurehaltiger Lösung mit Chromation Perchromsäure bildet, die sich in Chromiionen und Sauerstoff spaltet [6].



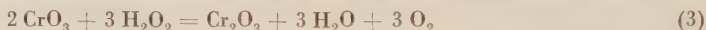
Wird zur H_2O_2 -Lösung im Überschuß eine bekannte Menge Kaliumbichromat gegeben, läßt sich der Überschuß mit Methylorange-Meßlösung zurücktitrieren und aus der verbrauchten Menge der Meßlösung der H_2O_2 -Gehalt der Lösung errechnen.

Für die Bestimmungen wurde aus 40%igem Wasserstoffperoxyd durch 10 000fache Verdünnung eine H_2O_2 -Stammlösung bereitet, deren H_2O_2 -Gehalt mit 0,01n KMnO_4 bestimmt wurde. Die Bestimmungen ergaben, daß die Wasserstoffperoxyd-Stammlösung je ml 5 γ H_2O_2 enthielt. Zur Stabilisierung von H_2O_2 wurde pro 1 Liter Lösung 5 ml konz. Phosphorsäure verwendet.

Die Bestimmungen wurden wie folgt ausgeführt: In einen Erlenmeyerkolben von 25 ml wurden 1 ml 0,001n Kaliumbichromatlösung und 0,5 ml konz. Phosphorsäure eingemessen, zu dieser Lösung 0,3–3 ml H_2O_2 -Stammlösung gegeben, und die Volumina mit destilliertem Wasser auf 6,5 ml ergänzt. Die Spaltung der Peroxychromsäure geht nicht augenblicklich vor sich, vielmehr sind zur vollständigen Spaltung etwa 15 Minuten nötig (s. später). Nach Verlauf von 15 Minuten wurden die zur Bestimmung erforderlichen Reagenzien in den Meßkolben eingemessen und die Titration mit Methylorange-Meßlösung sofort begonnen. Die Genauigkeit der Bestimmungen erhöhten wir durch Einschaltung orientierender Titrationsen.

Die Titration wurde auch mit destilliertem Wasser folgendermaßen ausgeführt: In einen Erlenmeyerkolben von 25 ml gab man 1 ml 0,001n Kaliumbichromat, 0,5 ml konz. Phosphorsäure und 5 ml destilliertes Wasser. Die Lösung ließ man 15 Minuten stehen und titrierte sie nach Zugabe der erforderlichen Reagenzien. Auf Grund der Titrationsdifferenzen wurde der H_2O_2 -Gehalt berechnet.

Bei Anwendung des sich aus den Formeln (1) und (2) ergebenden Äquivalentgewichtes (22,6) gewannen wir jedoch kein richtiges Ergebnis. Nach unseren Messungen war das Äquivalentgewicht von H_2O_2 die Hälfte seines Molekulargewichtes, d. h. 17, die Oxydation von H_2O_2 war also so vor sich gegangen, als ob sich Peroxychromsäure gar nicht gebildet hätte [s. Gl. (3)].



In Wirklichkeit bildet sich jedoch Peroxychromsäure. Die Reaktion dürfte demnach auf Grund folgender Gleichungen vor sich gehen:



Auf Grund der Formeln (4), (5) und (6) ist das Äquivalentgewicht von H_2O_2 :

$$E = \frac{6 M}{12} = \frac{204}{12} = 17.$$

Die Gleichung (6) stimmt in wesentlichen mit (3) überein, d. h. zur Spaltung jedes Mols H_2O_2 wird aus der Chromsäure 1 Atom Sauerstoff verbraucht, so daß also die Oxydation tatsächlich so vor sich geht, als ob sich Peroxychromsäure nicht bilden würde.

Die zum Reaktionsverlauf erforderliche Zeit wurde folgendermaßen festgestellt: In einen Erlenmeyerkolben von 25 ml wurden 1 ml 0,001n Kaliumbichromat und 0,5 ml konz. Phosphorsäure eingemessen, die Lösung mit 1,5 ml H_2O_2 -Stammlösung versetzt und die Volumina mit destilliertem Wasser auf 6,5 ml ergänzt. Sodann wartete man 0, 5, 10, 20 und 25 Minuten und nach Zugabe der Reagenzien titrierte man die Lösungen. Die Titrationsresultate sind in Tabelle IV wiedergegeben.

Tabelle IV

Wartezeit, Minuten	Zur Titrierung verbrauchte 0,001%ige Methylorange- Lösung, ml
0	3,75
5	3,5
10	3,2
15	3,05
20	3,1
25	3,08

Wie Tabelle IV zeigt, findet die Reaktion innerhalb 15 Minuten statt; wenn man 15—20 Minuten wartet, bleibt die Menge der zur Titration verbrauchten Meßlösung praktisch unverändert.

Die Ergebnisse der mit H_2O_2 -Stammlösung vorgenommenen Bestimmungen finden sich in Tab. V.

Tabelle V

$\gamma \text{ H}_2\text{O}_2$ eingemessen	$\gamma \text{ H}_2\text{O}_2$ gefunden	Abweichung γ	Fehler %
1,5	1,63	+ 0,13	+ 8,6
3,0	3,15	+ 0,15	+ 5,0
6,0	6,1	+ 0,1	+ 1,6
9,0	8,8	— 0,2	— 2,2
12,0	11,4	— 0,6	— 4,0
15,0	14,1	— 0,9	— 6,0

Von fremden Ionen wird die Bestimmung durch Ca^{2+} , Mg^{2+} und Zn^{2+} in etwa 200facher, von Al^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} und Cd^{2+} in etwa 100facher Menge, von Co^{2+} in einer Menge von 0,5 mg nicht gestört, ebensowenig von den Alkalimetallen in mehrhundertfacher Menge. Eisen(III) darf höchstens in einer Menge von 1 mg anwesend sein, verursacht aber auch so bereits etwa 10% Fehler. Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- und PO_4^{3-} stören nicht in der Menge von 20 mg. Die untersuchte Lösung darf höchstens 0,1n Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Phosphorsäure enthalten.

Beschreibung der Methode

In einen Erlenmeyerkolben wird 1 ml 0,001n Kaliumbichromatlösung und 0,5 ml konz. Phosphorsäure eingemessen, zur Lösung 0,5—5,0 ml höchstens 0,1n säurehaltige Untersuchungslösung gegeben, das Volumen mit destilliertem

Wasser auf 6,5 ml ergänzt, und 15 Minuten später die Lösung nach Versetzen mit 0,1 ml 5%igem FeCl_3 , 1 ml 10%igem Na_2CO_3 und 0,5 ml gesättigtem Natriumoxalat mit 0,001%iger Methylorange-Meßlösung sofort titriert. Vorher wurde eine orientierende Titration vorgenommen. Sodann wird die Bestimmung statt mit der Untersuchungslösung auch mit destilliertem Wasser durchgeführt. Werden zum destillierten Wasser a ml Meßlösung, zur H_2O_2 -Lösung b ml verbraucht und beträgt die Menge der zur Bestimmung eingemessenen Untersuchungslösung c ml, läßt sich der prozentuale H_2O_2 -Gehalt der Lösung mit Hilfe folgender Formel berechnen :

$$\text{H}_2\text{O}_2 \gamma \% = \frac{(a - b) 17}{ac} 100$$

ZUSAMMENFASSUNG

Unter Anwendung von Methylorange-Meßlösung wurde ein neues volumetrisches Verfahren entwickelt, welches die indirekte Bestimmung kleiner Mengen reduzierender Ionen ermöglicht. Die optimalen Titrationsbedingungen wurden ermittelt und die Funktion der zur Titration verwendeten Reagenzien sowie die beschleunigende Wirkung des Lichtes erklärt. Das neue titrimetrische Verfahren wurde *Helianthometrie* genannt.

Die Methode wurde zur Bestimmung von Ferroeisen und von Wasserstoffperoxyd angewandt. Die Empfindlichkeit der Bestimmung ist $1 \gamma \text{ Fe}^2$ ml bzw. $0,3 \gamma \text{ H}_2\text{O}_2$ ml. Im Zusammenhang mit der H_2O_2 -Bestimmung werden Angaben über die Zersetzung der Peroxychromsäure mitgeteilt; diese Zersetzungsreaktion kann mit den in der Literatur beschriebenen Gleichungen nicht ausgedrückt werden.

LITERATUR

1. GY. ALMÁSSY und E. KOVÁCS: Magyar Kém. Folyóirat, **60**, 182 (1954).
2. G. MILAZZO: Elektrochemie. (Springer-Verlag, Wien) 1952. S. 112.
3. WM. MC. KINLAY: Chem. News, **8**, 284 (1863).
4. N. A. TANANAEFF, A. A. BUDKEVITSCH: Z. anal. Chem., **103**, 353 (1935).
5. N. A. SCHILOV: Von den Reaktionen kopulativer Oxydationen. 1903, S. 153.
6. L. ERDEY: Bevezetés a kémiai analízisbe. (Einführung in die chemische Analyse). Bd. I. (Budapest) 1945. S. 142. (Ungarisch).

APPLICATION OF METHYLORANGE AS A MEASURING SOLUTION IN MICROANALYSIS: HELIANTHOMETRY

Titrimetric microdetermination of iron(II) and hydrogen peroxide by helianthometry

GY. ALMÁSSY and I. DEZSŐ

(Institute of Medical Chemistry, Medical University, Debrecen)

Received March 17, 1956

S u m m a r y

A new titrimetric method was evolved, applying methylorange as a measuring solution. By this method, small amounts of reducing ions can indirectly be titrated. The optimum conditions of the titration were established and the role of the reagents used at the titration, further of light in promoting the reaction were examined. The new method has been denominated by the authors as helianthometry.

On applying the method for the determination of iron(II) and hydrogen peroxide, the sensitivity of the method ranged 1 γ of Fe^{2+} (ml and 0,3 γ of H_2O_2) ml, respectively. In connection with the determination of hydrogen peroxide, some data are given with reference to the decomposition of peroxychromic acid. Namely, this decomposition process cannot be described by the equations mentioned in literature.

ПРИМЕНЕНИЕ ТИТРОВАННОГО РАСТВОРА МЕТИЛОРАНЖА В МИКРОАНАЛИТИКЕ: ГЕЛИАНТОМЕТРИЯ

Гелиантометрический объемный микрометод определения железа (II) и перекиси
Водорода

ДЬ. АЛЬМАШШИ и И. ДЕЖЁ

(Институт медицинской химии Медицинского университета, г. Дебрецен)

Поступило 17. марта 1956.

Р е з ю м е

Применяя метилоранж в качестве титрованного раствора, авторы разработали новый метод, позволяющий определить малые количества восстанавливающих ионов косвенным путем. Установили оптимальные условия титрования, а также влияние применяемых реактивов и света на ускорение реакции. Новый метод титрования авторы называют гелиантометрией.

Данным методом пользовались при определении ионов железа (II) и перекиси водорода. Чувствительность определения: 1,0 γ Fe^{2+} /мл, собственно 0,3 γ H_2O_2 /мл. В связи с определением H_2O_2 сообщают данные относительно разложения пероксихромовой кислоты. Этот процесс разложения нельзя выразить уравнениями, описанными в литературе.

Gyula ALMÁSSY Budapest, XII. Konkoly Thege út
István DEZSŐ Debrecen, Bem József tér 18/b.

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE ROLLE DES PEKTINS UND DEXTRANS BEI DER FILTRATION VON ZUCKERFABRIKSSÄFTEN

K. VUKOV

(Forschungsinstitut für die Zuckerindustrie, Budapest)

Eingegangen am 29. März 1956*

1. Einleitung

Die Sicherung der befriedigenden Filtrierbarkeit der mit Kalk geschiedenen und mit Kohlensäure saturierten Säfte bildet eines der häufigsten praktischen Probleme der Rübenzuckererzeugung.

Die Filtrierbarkeit des Saftes wird durch die unter definierten Verhältnissen (konstante Temperatur und Druckgefälle, konstante Dicke der Filterschicht) gemessene Filtrationsgeschwindigkeit charakterisiert. Die Filtrationsgeschwindigkeit, d. h. das Flüssigkeitsvolumen, das unter der Zeiteinheit die Filterflächeneinheit passiert, ist dem in der Filterschicht entstehenden Druckgefälle, den Querschnitten der Kapillaren der Schicht proportional, dagegen mit der Länge der Kapillaren und der Viskosität der Flüssigkeit im umgekehrten Verhältnis. Die bei konstantem Druckgefälle bestimmte Filtrierbarkeit ist nur von der Viskosität der Flüssigkeit und den Abmessungen der Kapillaren der Filterschicht abhängig.

Auf die Filtrierbarkeit des Schlammsaftes der I. Saturation üben die im Rübensaft (Rohsaft) in kolloidalem Zustand gelösten Stoffe einen erheblichen Einfluß aus. Letztere sind fast ausschließlich organische Stoffe von hohem Molekulargewicht, zumeist Eiweiße und Pektinstoffe, eventuell auch durch Mikroorganismen entstehende Polysaccharide. Zwischen dem gesamten Kolloidgehalt des Rübenrohsaftes und der Filtrationsgeschwindigkeit des I. Saturationssaftes wurden sowohl in Betriebs-, wie auch in Modellversuchen ausdrückliche Zusammenhänge gefunden [1, 2, 3]. Dieser Zusammenhang kann jedoch durch so manche andere Verhältnisse verdeckt bzw. verzerrt werden.

Die im Rübenrohsaft gelösten Kolloide verbleiben nach der Saftreinigung mit Kalk und Kohlendioxyd zum Teil in der Lösung, zum Teil gehen sie jedoch in den Niederschlag über. Jene Kolloide, die in der Lösung verbleiben, können die Filtrationsgeschwindigkeit in zweierlei Weise beeinflussen:

1. Sie erhöhen die Viskosität der Lösungen.

* Vorgelegt von Z. Csűrös am 24. Mai 1957.

2. Sie werden im Laufe der Filtration durch die Filterfläche adsorbiert, wodurch die Durchlässigkeit der Kapillaren — infolge geometrischer oder eventueller Oberflächenwirkungen (zumeist elektrostatischer Natur) — verringert wird.

Die (im Niederschlag) abgeschiedenen Kolloide verringern die Durchlässigkeit der Kapillaren, u. zw. entweder dadurch, daß sie den Niederschlag heterodispers gestalten, oder aber eine Kompressibilität des Niederschlags hervorrufen, sodaß die Kapillaren unter Einwirkung des Filtrationsdruckes eine Verengung erleiden (vergl. [1]).

Die Eiweiße des Rübenrohsaftes gehen während der Kalk- und Kohlensäurebehandlung fast vollständig in den Niederschlag über. Sie wirken daher nur durch die Beschaffenheit des Niederschlages auf die Filtrationsgeschwindigkeit aus. Die praktischen Möglichkeiten einer die Filtration in geringster Weise beeinträchtigenden Eiweißabscheidung sind zumeist durch die Forschungen von VAŠÁTKO bekannt [4], sodaß eine weitere Behandlung dieser Frage unterbleiben kann.

Es ist bekannt, daß die Filtrierbarkeit des I. Saturationssaftes durch die Pektinstoffe in erheblicher Weise herabgesetzt wird [5, 6, 7]. Es ist jedoch nicht geklärt, ob diese Wirkung den eigentlichen Pektinen, oder aber den unter die Pektinstoffe eingeteilten Polysacchariden (Arabane, Galaktane) zuzuschreiben ist. Die ältere Fachliteratur hat nämlich auch diese zu den Bestandteilen des Pektinmoleküls gezählt. Auf Grund neuerer Versuche geht der Großteil der eigentlichen Pektine in den Niederschlag über [12], wobei die Beschaffenheit des letzteren von den Umständen der Abscheidung abhängig ist [10, 11, 14]. Die in der Lösung verbleibenden Pektine werden in bedeutender Weise depolymerisiert [12]. Unter Betriebsverhältnissen wurde kein Zusammenhang zwischen der Menge der eigentlichen Pektine und der Filtrierbarkeit des Saftes gefunden [13]. Das Pektin begleitende Araban verbleibt auch nach der Saftreinigung in der Lösung [9].

Mit unseren Versuchen haben wir eine Erklärung dafür gesucht, ob die eigentlichen Pektine eher durch die Lösung, oder durch den Niederschlag auf die Filtrierbarkeit der Schlammsäfte auswirken. Ferner wollten wir prüfen, ob hinsichtlich der Filtrierbarkeit die Teilchengröße der Pektine oder deren andere Eigenschaften ausschlaggebend sind.

Unter den Schleimen mikrobiologischen Ursprungs ist das durch *Leuconostoc mesenteroides* erzeugte Dextran das wichtigste. Derartige Dextrane und Fruktosane werden auch durch andere Mikroorganismen hergestellt, wie dies in mehreren Zuckerfabriksbetrieben beobachtet worden ist [15, 16, 17]. Obwohl durch mikrobiologische Schleime verursachte schwerere Betriebsstörungen [19] selten sind, konnten in so manchen Betrieben mit freiem Auge sichtbare und mehr oder minder schwere Betriebsstörungen verursachende Schleimanlagen beobachtet werden [20]. Der *Leuconostoc mesenteroides* ist von außerordentlicher

Häufigkeit und kann fast ohne Ausnahme in Rübenschnitzeln und -Säften nachgewiesen werden [18]. Das Dextran muß daher als eine häufige, wenn auch in geringen Mengen vorkommende Komponente der Zuckerfabrikstrohsäfte betrachtet werden, die selbst dann vorhanden ist, wenn keine sichtbaren Kolonien schleimbildender Pilze vorhanden sind. So sind z. B. die in einer Zuckerfabrik festgestellten großen Filtrationsschwierigkeiten von KARTASCHOW [21] dem Vorhandensein eines solchen Nichtzuckerstoffes zugeschrieben worden, der kein Pektin, sondern von unbekannter Natur ist. VAŠÁTKO hat ähnliche Schwierigkeiten durch Vorhandensein von Stoffwechselprodukten des *Leuconostoc mesenteroides* erklärt [22].

In unseren Versuchen wünschten wir den Wirkungsmechanismus der Dextrane auf die Filtration zu klären und die Rolle des Molekulargewichtes bei der Filtrierbarkeit zu untersuchen. Ferner wurde die Wirkung der Dextrane bei der Filtration mit jener der Pektine verglichen.

Pektine und Dextrane unterscheiden sich hinsichtlich mehrerer Eigenschaften. Das Molekulargewicht der Pektine liegt selten überhalb von 200 000—300 000 [8] (Rübenpektin weist zumeist nur ein Gewicht von 50 000—100 000 auf [24]). Das Molekulargewicht des in hohem Maße heterodispersen *Leuconostoc*-Dextrans ist dagegen 10 000—1 000 000, wobei einzelne Fraktionen selbst 10 000 000 erreichen können [23].

Die elektrochemischen Eigenschaften der Polyuronsäuren der Pektine weichen von denen des Polyalkohols der Dextrane wesentlich ab. Der Esterifizierungsgrad, der Neutralisationsgrad der Pektinmoleküle, die Struktur der die Neutralisation herbeiführenden Kationen, sowie die relative Menge der in freier Säureform verbliebenen Carboxylgruppen können in weitem Umfang veränderliche Pektineigenschaften herbeiführen [8]. Diese Umstände sprechen für die Wahrscheinlichkeit von Unterschieden zwischen der Wirkung der beiden Stoffe.

2. Die Versuchsmethodik

2.1 Chemische Untersuchungen

Unsere Versuche bestanden aus der Bestimmung der Filtrierbarkeit von Schlammsaft-Modellen, die neben der Saccharose die untersuchte Polysaccharidlösung und den Calciumkarbonat-Niederschlag enthielten.

Die Saccharose wurde — mit Ausnahme der ersten Versuche, bei denen wir mit einer Melasselösung von 10 Bx² arbeiteten — in der Form einer 10 bzw. 15%igen Kristallzuckerlösung angewendet.

Das Pektin wurde in der Form von zweierlei Präparaten verwendet. Das erste war rohes Rübenpektin in Pulverform (»Hatvaner Pulverpektin«) folgender Zusammensetzung:

Feuchtigkeit	10,0%
Asche	5,6%
Eiweiß	11,9%
Pektine (Ca-Pektat)	50,0%
Andere Bestandteile	22,5%

Das Präparat stellt ein stark verunreinigtes Pektin dar und enthält praktisch sämtliche wichtigeren Pektinstoffe der Rübe. Die Hauptmasse der »anderen Bestandteile« kann als

Araban angesehen werden. Das Molekulargewicht der Rübenpektins kann auf Grund Literaturangaben [24] auf 50 000–100 000 geschätzt werden. Die relative Menge der Acetyl-, Methoxyl-, ferner der neutralisierten und freien Carboxylgruppen wurde nicht bestimmt. (Voraussichtlich dürfte der freie Carboxylgehalt erheblich überwiegen [24]).

Das zweite Pektinpräparat war die mit violettem Streifen versehene Ware der schweizerischen Firma »Unipektin«. Dieses Pektinpräparat von hoher Reinheit besteht aus etwa 80% Polyuroniden; seine Zusammensetzung ist [8]:

Asche	7,21%	(fast ausschließlich Na_2CO_3)	} Auf die Anzahl der theoretisch möglichen Radikale bezogen
$\text{O} \cdot \text{CH}_3$	41,1%		
COOH	25,8%		
COOR	12,6%	($\text{R} = \text{Kation}$)	
Scheinbarer Polymerisationsgrad	636		
Molekulargewicht	187 000		

Das durch *Leuconostoc mesenteroides* erzeugte, mit Alkohol abgeschiedene und getrocknete Dextran war ein industrielles Dextranprodukt. Sein Durchschnittsmolekulargewicht kann auf Grund seiner spezifischen Viskosität ($\eta_{sp} = 0,66$) auf einige Millionen geschätzt werden.

Der Niederschlag war in jedem Falle ein aus Zuckersäften abgeschiedenes unreines Calciumkarbonat. Bei einem Teil der Versuche, wo besonders die Wirkung der Viskosität der gelösten Kolloide und deren Absorption auf der Filterschicht untersucht wurde, haben wir zur Lösung fertiges Calciumkarbonat in Form von getrocknetem und zerstäubtem I. Saturationsschlamm beigegeben. Bei jenen Versuchen, wo die Wirkung der Kolloide auf die Filtrierbarkeit des entstehenden Niederschlages untersucht wurde, erfolgte die Scheidung der Lösung mit Kalkmilch: sodann wurde mit Kohlendioxyd bis zur in der Zuckerindustrie üblichen und einer 0,08–0,10% Calciumoxyd entsprechenden Endalkalität saturiert. Es sei bemerkt, daß dieses Verfahren zu Säften von verhältnismäßig schlecht reproduzierbarer Filtrierbarkeit führt.

Durch Behandlung des dextranhaltigen Saftes mit einer geringen Menge Hypochlorit wird die Filtrierbarkeit erheblich verbessert. In einer früheren Arbeit haben wir bereits darauf hingewiesen, daß diese Wirkung nicht der Desinfektion, sondern der Zerbröckelung der Dextran-Makromoleküle zuzuschreiben ist [25]. Die Behandlung wurde mittels 5 ml im Handel erhältlicher Natriumhypochloritlösung (etwa 9% aktiver Chlorgehalt) pro 100 ml durchgeführt und bestand aus der Erwärmung in kochendem Wasserbad während 10 Minuten (Orientierungsversuche haben ergeben, daß weder die Veränderung der Hypochloritmenge zwischen 5–15 ml/100 ml, noch die Veränderung der Erwärmungsdauer zwischen 3 und 20 Minuten meßbare Abweichungen in der Filtrierbarkeit der Lösungen verursacht haben).

Der Einfluß der Hypochloritbehandlung auf die Größe der Teilchen wurde durch Viskositätsmessungen untersucht. Die Viskosität wurde in der reinen Wasserlösung der Polysaccharide mittels Höppler-Viskosimeter durchgeführt, wobei lediglich die auf Wasser bezogenen relativen Werte ermittelt wurden.

2.2 Messung der Filtrierbarkeit

Die Filtrierbarkeit wurde von uns als die beigenau vorgeschriebenen Verhältnissen (konstante Temperatur: 100 °C, Druck: 1 atü.) durch einen Niederschlag von konstanter Dicke gemessene Filtrationsgeschwindigkeit definiert. Zur versuchsmäßigen Bestimmung der letzteren ist der Silinsche Apparat geeignet [26, 3]. Der Filtrierapparat selbst besteht aus einer mit heizbarem Mantel versehenen Röhre, an deren unterem Ende Filterpapier oder ein Filtertuch angepreßt, am oberen Ende dagegen der zu filtrierende Schlammsaft eingegossen werden kann; ebendort kann auch komprimierte Luft von konstantem Druck eingeführt werden. Der Schlamm sammelt sich auf der Filterfläche, sodaß die Filtration über eine fast konstante Schlammschicht erfolgt. Die Dicke der Schlammschicht kann bei gegebenem Niederschlaggehalt durch Veränderung der Höhe der Schlammsaftkolonne geregelt werden.

Die zum eigentlichen Filter gehörenden Hilfsgeräte haben wir zweckmäßig in einen transportablen Rahmen montiert, sodass die von uns zusammengestellte komplette Filtrationsvorrichtung aus einem konstanten Druck gebenden System, einem Erwärmungssystem und aus der eigentlichen Filtriereinrichtung besteht.

Das System zur Aufrechterhaltung des konstanten Druckes besteht aus einem Windkessel (1), in dem Luft durch eine Handpumpe oder entsprechenden Kompressor zu einem Überdruck von 2–3 atü komprimiert wird. Der Windkessel ist mit Manometer, Sicherungsventil und Reduktionsventil (2) versehen, womit der Druck der zum Filter geleiteten Luft genau ($1,00 \pm 0,02$ atü) geregelt werden kann. Der Druck vor dem Filter wird durch einen

empfindlichen und genauen Manometer (3) gezeigt. Zur Herstellung der konstanten Temperatur dient ein elektrisch geheiztes metallenes Kochgefäß (4), das mit offenem Wasserstandzeiger versehen ist. Der aus dem Mantel des Filters ausströmende Dampf wird in einem Rippenrohr mit Luftkühlung (5) kondensiert und in das Kochgefäß zurückgeführt. Der Mantel des Filters (A) ist mit Wärmeisolation versehen. Die zum Anpressen der Filterunterlage dienende gelochte Platte kann mittels Holländer am unteren Rohrende (B) befestigt werden, während die Leitung für komprimierte Luft ebenfalls mittels Holländer (C) an das obere Rohrende angeschlossen ist. Endlich gehören noch ein Trichter und Meßzylinder zum Auffangen des Filtrats zur Vorrichtung.

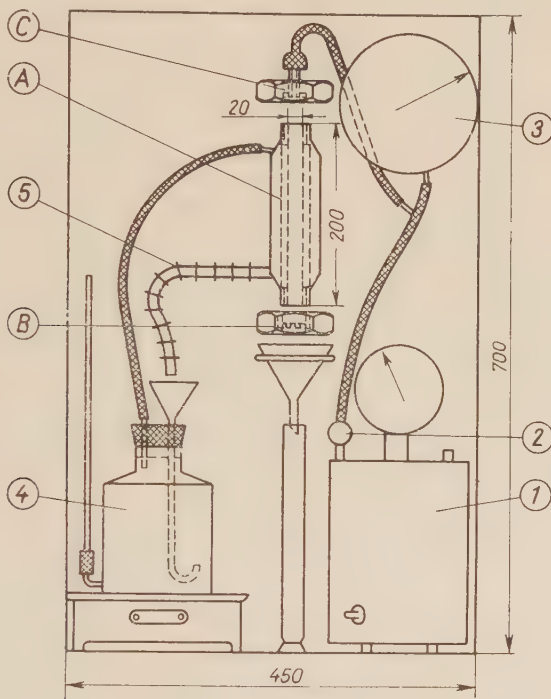


Abb. 1. Apparat zur Bestimmung der Filtrierbarkeit

Die Filtration erfolgt durch eine dem praktischen Ziel gemäß gewählte Filtrierunterlage. Das Ergebnis wird von der Unterlage nur bei höheren Filtriergeschwindigkeiten wesentlich beeinflusst [3, 24]. Im Gegensatz zu SILIN's Vorschlag wird die Filtriergeschwindigkeit nur nach vollständiger Ausbildung der Schlammschicht ermittelt, wobei die Menge des während der Zeiteinheit durchfließenden Filtrats bereits keiner Veränderung mehr unterworfen ist [3, 25]. Neuerdings ist auch SILIN zu dieser Methode übergegangen [27]. Auf diese Weise kann die Filtration durch gut definierte Zahlen charakterisiert werden. Es sei bemerkt, daß die Filtrierbarkeitswerte der in unseren Zuckerfabriken als gut filtrierbar bezeichneten Schlamm-säfte 1,5–3 ml/cm²/ Minute, der als schlecht filtrierbar bezeichneten 0,7–1,2 ml/cm²/ Minute betragen.

3. Versuchsergebnisse

3.1 Einfluß der Pektine auf die Filtrierbarkeit

Zur Entscheidung dessen, in welchem Maße die Pektinstoffe in gelöstem Zustand die Filtrierbarkeit durch Steigerung der Viskosität und Adsorption auf

dem Niederschlag beeinflussen, wurden Filtrierversuche mit unverändert reines Pektin enthaltenden Lösungen durchgeführt. Als Niederschlag diente zerstäubter Saturationsschlamm.

In der Versuchsserie wurde Hatvaner Pulverpektin in auf 10% Trockensubstanz verdünnter Melasselösung gelöst und deren Filtrierbarkeit über 5 g/100 ml beigesetzten Kalkschlamm gemessen. Die Ergebnisse erscheinen in Tabelle I.

Tabelle I

Pektin g/100 ml	Filtrierbarkeit ml/cm ²	
	Mittelwert	dessen Fehler
0,0	6,2	± 0,70
0,1	5,5	± 0,12
0,4	4,6	± 0,30
0,8	4,7	± 0,21

Aus den Versuchen geht hervor, daß die Pektine in gelöstem Zustand kaum auf die Filtriergeschwindigkeit auswirken und der beobachtete unbedeutend geringe Einfluß durch Steigerung der Viskosität zu erklären ist. Gleichzeitig kann festgestellt werden, daß die in der Lösung verbliebenen Begleitstoffe — zumindest jene, die im beim Versuch verwendeten rohen Präparat enthalten sind — die Filtrierbarkeit nur unerheblich beeinflussen.

In den mit Kalk abgeschiedenen und Kohlendioxyd saturierten Lösungen hat die Anwesenheit des rohen Pulverpektins die Filtration erheblich verlangsamt.

Tabelle II

Rohes Pulverpektin g/100 ml	Filtrierbarkeit ml/cm ²	
	Mittelwert	dessen Fehler
0,1	4,40	
0,4	3,17	± 0,35
0,8	1,60	

Die Abscheidung der Pektine im Kalkschlamm verringert also dessen Durchlässigkeit und hiermit auch die Filtrierbarkeit des Schlammsaftes.

Im Laufe der weiteren Versuche haben wir zu erklären versucht, ob die Art und Weise der Abscheidung, oder aber die Größe der Pektinteilchen hinsichtlich der Filtrierbarkeit ausschlaggebend ist. Die Auswirkung der Teilchengröße wurde einerseits durch Anwendung eines Pektinpräparates »mit violetterem Streifen« und von hohem Molekulargewicht, andererseits durch Einsatz von Pektinen

geringerer Teilchengröße, die durch Zerstörung der Pektinkettenmoleküle mittels Hypochlorit erhalten worden sind, geprüft. Die Pektinketten verkürzende Wirkung der Hypochloritbehandlung wurde durch Viskositätsmessungen untersucht.

Tabelle III

Beschaffenheit des Pektins	Rel. Viskosität der 0,08%igen reinen wässrigen Lösung	
	ohne Behandlung	mit Hypochlorit behandelt
Hatvaner Pulverpektin	1,06	1,07
Pektin »mit violetterem Streifen« ...	2,12	1,18

Bei dem Pektinpräparat »mit violetterem Streifen« von hohem Molekulargewicht hat das Hypochlorit die Größe der Teilchen wesentlich verringert, wegen aus den mit rohem Pulverpektin erfolgten Viskositätsmessungen keine definitiven Schlüsse gezogen werden konnten.

Tabelle IV

Beschaffenheit und Menge des Pektins	Filtrierbarkeit ml/cm ² min.			
	In mit 0,1% CaO alkalisierter Lösung	In mit 1% CaO geschiedener Lösung, mit CO ₂ saturiert		
		auf 0,1% CaO saturiert	auf 0,02% CaO saturiert	
Rohes Pulverpektin 0,04%	— —	4,05 ± 0,19	3,77 ± 0,19	
Dasselbe + Hypochlorit	— —	2,77 ± 0,04	3,23 ± 0,04	
Rohes Pulverpektin 0,08%	1,38 ± 0,09	3,73 ± 0,07	2,10 ± 0,03	
Dasselbe + Hypochlorit	2,18 ± 0,08	3,53 ± 0,07	2,00 ± 0,03	
Pektin »violettgestreift« 0,01%	— —	2,52 ± 0,06	— —	
Dasselbe + Hypochlorit	— —	2,70 ± 0,03	— —	
Pektin »violettgestreift« 0,08%	2,57 ± 0,12	— —	1,93 ± 0,27	
Dasselbe + Hypochlorit	4,13 ± 0,18	— —	1,60 ± 0,10	

Die Abscheidung erfolgte auf folgenden Wegen: 1. Alkalisierung mit 0,1% CaO (Kalkmilch), ohne Saturation; 2. nach Scheidung mit 1,0% CaO (Kalkmilch) Saturation mit Kohlensäure bis zur Endalkalität 0,1% CaO; 3. wie unter 2., doch bis zur Endalkalität 0,02% CaO saturiert.

Die Ergebnisse der komplexen Versuche sind in Tabelle IV dargestellt.

Aus der Tabelle geht hervor, daß die Art der Abscheidung die Gestaltung der Filtrierbarkeit erheblich beeinflußt. Der mit wenig Kalk abgeschiedene Niederschlag ist nach Zugabe von Calciumkarbonat oft schlechter filtrierbar, als der mit viel Kalk geschiedene und saturierte Niederschlag. Die Wirkung des

Endpunktes der Saturation ist nicht eindeutig, und auch die Veränderung des Molekulargewichtes ruft — offensichtlich infolge der bedeutenden Wirkung der verschiedenen Abscheideverfahren — keine Veränderungen von entschiedener Richtung hinsichtlich der Filtrierbarkeit hervor.

Die Ergebnisse der zur Untersuchung der Pektinwirkung geführten Orientationsversuche können in folgendem zusammengefaßt werden: 1. Die Pektine und deren Begleitstoffe wirken in gelöstem Zustand nur geringfügig auf die Filtrierbarkeit aus: diese Wirkung kann mit der Steigerung der Viskosität erklärt werden. 2. Im Falle einer Pektinabscheidung durch Kalk bzw. Kalk und Kohlendioxyd ist eine erhebliche Wirkung auf das Verhalten der Niederschläge bei der Filtration zu verzeichnen. 3. Diese Wirkung ist vor allem von der Art der Abscheidung abhängig, wobei die Rolle der Molekülgröße der Pektine von untergeordneter Bedeutung ist.

Für die Praxis kann gefolgert werden, daß im Falle von Filtrationsschwierigkeiten, die durch hohen Pektingehalt der Säfte entstanden sind, diesen durch richtige Durchführung der Saftreinigungsoperationen wesentlich gesteuert werden kann. Die Wahl der geeignetsten Saftreinigungsoperationen erfolgt derzeit auf empirischer Grundlage, da sich die wissenschaftliche Arbeit auf diesem Gebiete hauptsächlich auf die Erklärung der empirischen Tatsachen beschränkt [14].

3.2 Einfluß des Dextrans auf die Filtrierbarkeit

Die Wirkung des in Saft gelösten Dextrans wurde von uns zuerst in 15%iger Zuckerlösung durch Filtration über getrockneten Saturationsschlamm in Pulverform untersucht. Die Wirkung war außerordentlich stark.

Tabelle V

Dextrangehalt %	Filtrierbarkeit ml/cm ² min.	
	Mittelwert	dessen Fehler
0,00	18,1	± 0,7
0,01	10,9	± 0,4
0,04	2,77	± 0,30
0,08	0,80	± 0,15

Der beobachtete Einfluß ist nicht der Viskositätserhöhung zuzuschreiben, da die Viskosität der 0,08% enthaltenden Lösung innerhalb von ± 3 rel. Prozenten mit der Viskosität des reinen Wassers übereinstimmt, wogegen dieselbe Dosis die Filtriergeschwindigkeit auf ihr Zwanzigstel verringert. Man kann also annehmen, daß die Dextranteilchen infolge ihrer Adsorption auf den Niederschlag und die Filterunterlage die Durchlässigkeit letzterer beeinträchtigten.

Diese Annahme wird durch das hohe Molekulargewicht des von uns verwendeten Dextrans unterstützt. In einer 0,5%igen Lösung beträgt die auf Konzentration bezogene spezifische Viskosität (η_{sp}) 0,66, was bei Vergleich mit Angaben aus der Fachliteratur einem Molekulargewicht von größenordnungsmäßig mehreren Millionen entspricht [23].

Die erwähnte Annahme wird auch durch folgende Erfahrung bestätigt. Die Filtriergeschwindigkeit einer 0,01% Dextran enthaltenden Modellösung verringerte sich auf etwa die Hälfte der dextranfreien Lösung. Wird nun eine neue 0,01%ige Modellösung mit neuem Niederschlag über dasselbe Tuch filtriert, so kann eine weitere erhebliche Verringerung der Filtrierbarkeit beobachtet werden. Nach der dritten ähnlichen Filtration beträgt die Filtrierbarkeit etwa ein Viertel des Ausgangswertes, während bei der Fortsetzung der Operation die Filtrierbarkeit schon keine Veränderungen erfährt. Das als Filterunterlage dienende Tuch adsorbiert das Dextran auch seinerseits und trägt hiermit zur wesentlichen Verringerung der Filtrierbarkeit bei.

Auf Grund des Besagten konnte angenommen werden, daß die Filtrierbarkeit in hohem Maße von dem Molekulargewicht des Dextrans abhängig ist. VAŠÁTKO's [22] Beobachtung, wonach die kurze Erhitzung mit wenig Hypochlorit die Filtrierbarkeit der infizierten Säfte erheblich verbessert, kann daher damit erklärt werden, daß die Behandlung mit Hypochlorit die Riesenmolekeln des Dextrans in kürzere Teile spaltet. Diese Reaktion wurde auch bei Zellulose [28] und Stärke [29] beobachtet. Es wird angenommen, daß in den Glukoseanhydrid-Ringen der Zellulose die Hydroxyle des zweiten und dritten Kohlenstoffatoms zuerst zu Dienol, sodann zu Diketon, und hiernach während Aufreißen des Ringes zu Carboxylen oxydiert werden.

Die neben den auf diese Weise oxydierten Glukoseringen befindliche Glukosidbindung reißt hiernach unter Einwirkung der Alkalien leicht auf, wodurch eine Verkürzung der makromolekularen Kette erfolgt [30].

Unter unseren Versuchsverhältnissen hat die Oxydation mittels Hypochlorit die relative Viskosität einer 0,5%igen Dextranlösung von 1,33 auf 1,27 verringert, wobei η_{sp} von 0,66 auf 0,54 sank. Dies entspricht, mit den Angaben

Tabelle VI

Dextrangehalt %	Beschaffenheit des Niederschlags	Filtrierbarkeit ml/cm ² min.	
		Vor Oxydation	Nach Oxydation
0,08	Zugabe von 5% Kalkschlamm	1,11 ± 0,09	3,88 ± 0,18
0,08	Zugabe von 5% Kalkschlamm	0,94 ± 0,06	4,55 ± 0,40
0,01	1,1% CaO mit Kohlen- säure saturiert	1,33 ± 0,04	1,58 ± 0,02

der Fachliteratur verglichen, der Verringerung des Molekulargewichtes von ungefähr einer Größenordnung [23].

Diese Verringerung des Molekulargewichtes des Dextrans kann in der Filtrierbarkeit genau ausgewiesen werden (Tab. VI).

Die Wirkung der durch Oxydation erfolgten Verringerung des Molekulargewichtes konnte selbst bei 0,01% Dextran enthaltenden, ansonsten schlecht filtrierbaren gekalkten und saturierten Modellsäften erwiesen werden.

Auf diese Weise kann das Dextran in Zuckerfabrikssäften selbst in geringen Mengen ausgewiesen werden. Auf Grund des in Punkt 3.1 Besagten erfolgt diese Reaktion durch Pektinstoffe nicht, sodaß diese Untersuchung bei Zuckerfabrikssäften als eine für Bakterien-Polysaccharide spezifische angesehen werden darf.

Während bei infolge Anwesenheit von großen Mengen Pektin schlecht filtrierbaren Säften die Filtrierbarkeit durch Änderung der Saftreinigungsoperationen zu verbessern ist, kann die Filtrierbarkeit der infolge Anwesenheit von Dextran schlecht filtrierbaren Säfte nur durch Oxydation mittels Hypochlorit verbessert werden, wobei die Änderung des Saftreinigungsverfahrens keinen wesentlichen Einfluß ausübt.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden Filtrationsversuche mit Modellösungen durchgeführt. Die Filtrierbarkeit wurde als ein, bei gegebenem Niederschlag und Filterunterlage unter stationären Verhältnissen (konstante Dicke der Niederschlagsschicht, 1 atü, 100 °C) gemessenes, während der auf die Flächeneinheit bezogenen Zeitenheit durchströmendes Flüssigkeitsvolumen definiert und mittels modifizierter SILINScher Vorrichtung gemessen.

Es wurde erwiesen, daß die Pektinstoffe in gelöstem Zustand die Filtration nur unwesentlich (der Viskositätssteigerung entsprechend) verlangsamen. Eine wesentliche Beeinträchtigung der Filtrierbarkeit erfolgt nur in dem Falle, wenn die Pektinstoffe in den Niederschlag gelangen. Ihr Einfluß verändert sich in Abhängigkeit von den Entstehungsverhältnissen des Niederschlages. Diese Veränderungen benötigen noch weitere Untersuchungen. Das Molekulargewicht der Pektine spielt bei der Filtrierbarkeit eine untergeordnete Rolle, wobei die oxydative Verringerung des Molekulargewichtes die Filtrierbarkeit weder eindeutig, noch wesentlich beeinflußt.

Die Dextrane verringern die Filtrationsgeschwindigkeit nicht infolge Steigerung der Viskosität, sondern durch Adsorption auf dem Niederschlag und der Filterunterlage, und zwar in erheblichem Maße. Die Wirkung steht mit dem Molekulargewicht in Zusammenhang, sodaß die Verringerung des letzteren durch Oxydation mittels Hypochlorit die Filtrierbarkeit wesentlich verbessert. Diese Reaktion kann zum Nachweis von Dextran in Zuckerfabrikssäften sowie zur Verbesserung der Filtration im Betriebe verwendet werden.

LITERATUR

1. A. W. DUMANSKY, S. JE. CHARIN: Влияние коллоидов на процессы сахароварения. (Rolle der Kolloide bei den Prozessen der Zuckererzeugung) (Kiew) 1950. S. 42—44.
2. R. VANDEWYER: *Sucrierie Belge*, 71, 401 (1952).
3. K. JÁNOSFY, K. VUKOV: *Cukoripar* 7, 48 (1954).
4. I. VAŠÁTKO: *Čistenie repnej šťavy* (Bratislava) 1950.
5. H. CLAASSEN: *Die Zuckerfabrikation*, 7. Aufl. (Magdeburg) 1953. S. 157.
6. P. M. SILIN: *Технология свеклосахарного производства*, I. (Technologie der Rübenzuckerindustrie) (Moskau) 1945, S. 283.
7. O. WIKLUND: *Zucker*, 6, 264 (1953).

8. E. KARDOS, G. TÖRÖK : Pektinkutatások újabb eredményei. (Neue Ergebnisse der Pektinforschung) (Budapest) 1953, 5—27. 72. (Ungarisch).
9. M. I. NAKHMANOVICH, S. L. BERMAN : Bulletin de l'Ass. Chim. Sucr. **53**, 966 (1936).
10. A. CHAUDUN : Bulletin de l'Ass. Chim. Sucr. **52**, 425 (1935).
11. P. M. SILIN : Вопросы технологии сахаристых веществ. (Probleme der Technologie der Zuckerindustrie) (Moskau) 1950, S. 76—78. 242.
12. F. SCHNEIDER, H. F. HOFFMANN—WALBECK : Zucker-Beihefte, **1**, 48 (1951).
13. O. FINCKE : Zucker-Beihefte, **2**, 8 (1953).
14. R. KOHN, I. VAŠÁTKO : Listy Cukrovarn. **71**, 283 (1955).
15. H. P. SCARR : Internat. Sugar Journ. **52**, 300 (1950).
16. K. H. CHAO : Ind. Agr. Alim. **68**, 13 (1951).
17. V. PAPP : Cukoripar, **5**, 85 (1952).
18. I. DUBOURG, P. DEVILLERS : Sucr. Franc. **92**, 131 (1951).
- P. L. DEVILLERS : Sucr. Franc. **96**, 101 (1955).
19. Ö. KRIEGER : Cukoripar, **4**, 114 (1951).
20. H. TYSZKA : Gazeta Cukrownicza **56**, No. 1., 2., 3., 19 (1954).
21. A. K. KARTASCHOW, J. JE. GLUCHOWSKY : Сак. Пром. (Zuckerindustrie) **24**, 17 (1950).
22. I. VAŠÁTKO, B. JELINEK : Z. Zuckerind. čsl. Rep. **63**, 275 (1938—39). — J. VAŠÁTKO : Čistenie repnej šťavy. (Bratislava) (Reinigung der Rübensäfte.) S. 337—341 (1950).
23. B. KASSZÁN, L. HEGEDÜS und Mitarbeiter : Magyar Kém. Foly. **61**, 65 (1955).
24. K. VUKOV : Cukoripar **6**, 139, 167 (1953).
25. K. VUKOV : Cukoripari Kutatóintézet Közleményei **1**, 89 (1954).
26. P. M. SILIN : Сак. Пром. (Zuckerindustrie) **22**, 17 (1948) No. 5.
- P. M. SILIN : Химический контроль свеклосахарного производства. (Chemische Kontrolle in der Rübenzuckerindustrie) (Moskau) 1949, S. 161—163.
27. P. M. SILIN : Сак. Пром. (Zuckerindustrie) **29**, No. 2. 6 (1955).
28. E. HEUSER : The Chemistry of Cellulose. (New-York, London) 1947, S. 449—472.
29. C. H. HULLINGER, L. ROG : Cereal chemistry, **28**, 153 (1951). Chem. Abstr. **45**, 6408 (1951).
30. Z. A. ROGOWIN, N. N. SCHORYGINA : Химия целлюлозы и её спутников (Chemie der Zellulose und ihrer Derivate) (Moskau—Leningrad) 1953. S. 323.

EXAMINATION OF THE ROLE OF PECTIN AND DEXTRAN IN THE FILTRATION OF SUGAR FACTORY JUICES

K. VUKOV

(Research Institute of Sugar Industry, Budapest)

Received March 29, 1956

Summary

The filterability of model solutions with a given precipitate and filter cloth, under stationary conditions (cake thickness of constant height, air pressure 1 atm., 100° C) was examined. Filterability itself is defined as the volume of liquid passing the unit of surface in a unit of time. Measurements were carried out by the improved SILIN apparatus.

It has been shown that dissolved pectin substances influence filtration rate only slightly (by increasing the viscosity of the solution); filterability, however, decreases considerably when pectin substances are present in the precipitate. Their effect depends to a great extent on the method of precipitation: the problem, however, requires further investigation. The molecular weight of pectin is only of secondary importance since its oxidative reduction did not affect filterability unequivocally nor to a considerable extent.

Dextrans reduce filtration rate not only by increasing the viscosity of the solutions but also due to adsorption by the precipitate and filter cloth. This exceedingly strong effect is due to the molecular weight of dextran so that a breakdown of the molecules by oxidation by hypochlorite remarkably improves filterability. The reaction can be used for the detection of dextran in sugar factory juices and to facilitate filtration.

ИССЛЕДОВАНИЯ О РОЛЕ ПЕКТИНА И ДЕКСТРАНА В ФИЛЬТРАЦИИ СОКОВ
В САХАРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

К. ВУКОВ

(Научно-исследовательский Институт Сахарной Промышленности, Будапешт.)

Поступило 29 марта 1965 г.

Резюме

Фильтрация изучалась на искусственных модельных растворах. Фильтрующая способность определялась как объем жидкости протекающий через единицу фильтрующей поверхности в единице времени при стационарных условиях (постоянной толщине слоя фильтрующего осадка, при давлении 1 ат и температуре 100° C) измеренный на усовершенствованном приборе Силина.

Показано что пектиновые вещества в растворенном состоянии влияют только в незначительной мере на скорость фильтрации. Пектиновые вещества в осадке (осажденные известью) резко ухудшают фильтрующую способность сока. Условия образования осадков пектиновых веществ влияют значительно на фильтрующую способность. Молекулярный вес пектина не имеет существенного значения на фильтрации: уменьшение молекулярного веса способом окисления практически не изменяет фильтрующую способность.

Декстраны крайне ухудшают способность фильтрации соков. Этот эффект связан с адсорбцией макромолекул декстранов на осадке и фильтрующей ткани и не с повышением вязкости растворов. Эффект зависит от молекулярного веса декстрана, сокращение которого путем окисления гипохлоритом значительно улучшает фильтрацию соков содержащих даже совсем небольшое количество декстрана. Эта реакция годится для доказывания декстранов в соках и для улучшения фильтрации в заводских условиях.

Konstantin Vukov, Budapest, II., Herman Ottó út 15.

SYNTHETIC CONFIRMATION OF THE MECHANISM OF $N \rightleftharpoons O$ ACYL MIGRATIONS

PREPARATION AND REARRANGEMENT OF THE INTERMEDIATE 2,5-DIPHENYL-3,4-DIMETHYL- μ -HYDROXY-1,3-OXAZOLIDINE

K. KOCZKA and G. FODOR

(Institute of Organic Chemistry, University of Szeged)

Received April 3, 1956

Acyl migrations are well-known reactions for they occur in a wide field of organic compounds. $N \rightarrow O$ migration seems to attract growing interest due to its use as a method in determining steric structures* and, in addition, as an important procedure occurring in natural proteins.** Accordingly, elucidation of the mechanism of this acyl shift has called considerable attention, *inter alia* in this Laboratory. A new synthetic approach to the problem apparently decisive of the structure of the intermediate will be exposed, in outlines, as follows:

Earlier investigations of acyl migrations

The reduction of acetyl-o-nitro-phenol into o-acylamido phenol has been observed as early as 1883 by BÖTTCHER [1] though a correct interpretation of this phenomenon as a "molecular rearrangement" of the primarily formed aminophenyl ester was given but some seventeen years later by EINHORN and PFYL [2]. Independently, RANSOM [3] reported the amino ester base arising from a reduction of ethoxycarbonyl o-nitrophenol at 0° to rapidly rearrange into o-hydroxyphenyl urethane when kept in a desiccator. AUWERS [4] conducted in 1904 systematic investigations into the spontaneous migration of acetyl groups from oxygen to nitrogen in some esters of o-amino-phenols and in o-hydroxy benzylamines, and, led by the failure of m- and p-aminophenyl esters to undergo a similar acyl shift, he focussed his interest on the steric requirements of this rearrangement. He did, however, miss to recognize the kernel of the problem. Influenced by findings of GABRIEL [5] and his pupils he thought acyl migration to be limited to esters of amino phenols but amino alkyl esters to be unable to undergo this change. Similarly, he regarded [4] the observation of HIRSCH [6] on the reverse procedure (i. e. of $N \rightarrow O$ acyl migration) as one unduly founded. In the same year, however, AUWERS found that N-acetyl-o-amino-benzyl alcohol can be easily converted (even by dilute mineral acids) into the " μ -methyl-phenpentoxazol", i. e. 2-methyl-[4,5]-benz-1,3-oxazine hydrochloride and this, in turn, could be cleaved by water into o-acetamino benzyl alcohol. The formation of the heterocyclic base seemed to substantiate its role as intermediate in $N \rightarrow O$ acyl migration, whereas the $O \rightarrow N$ shift was assumed to follow another, direct route. Some attention may be paid to the "hydrate" of the benzoxazine hydrochloride which has shown a different m. p., but has given identical analytical figures (N and Cl) with o-aminobenzyl acetate hydrochloride.

AUWERS did not duly consider this isomerism but gave a hypothetical formula (I) (ref. [7] p. 2255) to the "hydrate" of the oxazine salt.

Nineteen years later BERGMANN and BRAND [8] recorded the occurrence of a similar set of reactions with N,O_1 -dibenzoyl and O_1,O_2 -dibenzoyl 3-amino-propan-1,2-diol hydrochloride, respectively, whereby they furnished the first evidence of a reversible acyl migration in the aliphatic amino alcohol series.

* Reviewed by G. FODOR: Acta Chim. Hung. 5, 205 (1954).

** D. F. ELLIOT in CIBA. Found. Symposium on the Chemical Structure of Proteins (J. A. Churchill Ltd.) 1953, pp. 129—141.

The first interpretation of the mechanism of this rearrangement in terms of the electronic theory, concerning the equilibration of N-acetyl-O-benzoyl-2-amino phenol with the N-benzoyl-O-acetyl derivative, is attributed to BELL [9], who considered "the positive character of the amino hydrogen atom and partly . . . the tendency of the O-carbonyl group to undergo polarisation . . ." to be the driving force in the exchange of the acyl groups between O and N atoms. These factors should give rise to the formation of a ring intermediate without dehydration, in which the migrating group belonged to both nitrogen and oxygen atoms simultaneously.

An additional condition of a ready and reversible acetyl shift $N \rightarrow O$ has been accounted for by BRICKNER [10] in some N-acetylated-aryl-propanolamines. The spontaneous occurrence of migration $N \rightarrow O$ even in dilute acid medium seemed to oppose to the formation of μ -methyl oxazolines as intermediates. Hence the question of mechanism is still to be kept pending though this author made allusion to a possible analogy between the intermediates of acyl migrations in the sugar series [11] and those in the aryl alkamine series. These latter proved, as shown by FODOR and his associates [12, 13, 14], to have configurations related to γ -ephedrine. The corresponding ephedrine epimers did not undergo an acyl migration with the same ease and, if ever, they suffered an inversion at the hydroxyl bearing carbon during this reaction, according to WELSH [15] and to the Hungarian authors [16]. This marked stereospecificity threw light on the steric requirements of the acyl shift leading to the concept of a μ -hydroxyoxazolidine as intermediate [17, 18] or at least as a transition state [19]. Independently, according to PHILLIPS and BALTZLY [20], no considerable rearrangement into the hydroxy amide occurs with β -aminoethyl p-nitrobenzoate below pH 9, hence "it is a function of pH not merely through liberation of the base". Since oxazoline bases are fairly stable in this pH range, they found the assumption of an intermediate of this type in the rearrangement $O \rightarrow N$ to be inconsistent with facts, "although possible in the forward one" (*i. e.* in $N \rightarrow O$ migration). PHILLIPS and BALTZLY sought, however, in vain for the ortho acidic ring tautomer of the hydroxy amide, for it did not react with diazomethane at all, as contrasted with the β -hydroxy-ethyl trichloroacetate of MEERWEIN and SÖNKE [21]. Recently, GROB and co-workers [22] have also failed to prove any trace of a ring-chain tautomerism by infrared analysis in the case of N-acyl-1,3-dihydroxy-2-amino-propane.

FODOR and KISS found in 1950 that O-benzoyl 2-amino-cyclohexanol base was for a longer time unaffected at pH 8 but when dissolved in an excess of 1 mole of alkali (at about pH 11), deposition of the hydroxy amide set in after a few minutes. To this concept of an ortho-acidic intermediate outlined independently by PHILLIPS and BALTZLY [20], and WELSH [18], on the one hand, and by FODOR and KISS, on the other, a strong support was lent by this finding. The Hungarian chemists tried to precipitate this intermediate by adding S-benzyl thiuronium chloride to the alkaline solution resulting from the base. Although the precipitate furnished a correct ratio (1 : 1) of benzyl thiuronium base to the ortho acid*, on washing with acetone only the rearranged product, *i. e.* the hydroxy amide remained undissolved while benzyl mercaptane and dicyano diamide were detected in the solvent.

Recent progress

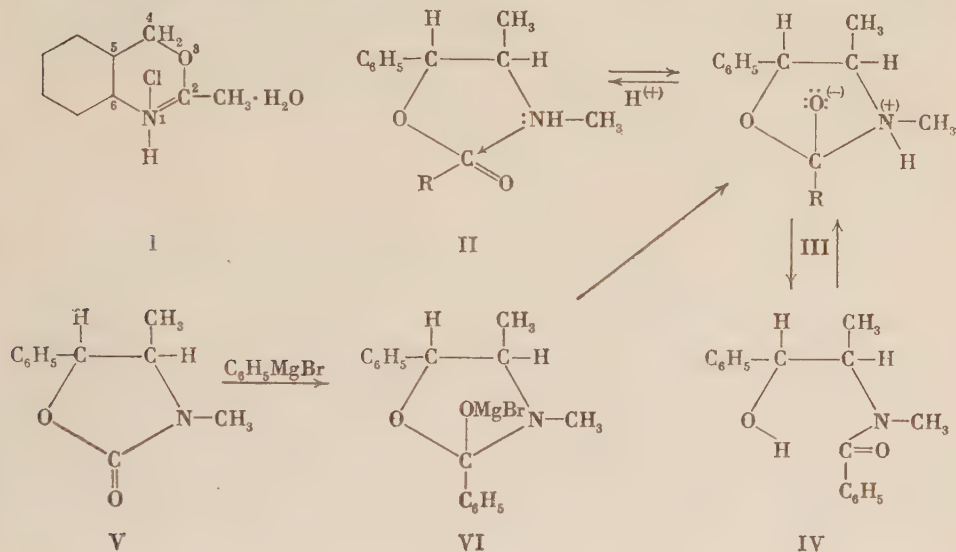
In order to overcome the difficulties arising from the instability of the salts of the intermediate with organic bases, some effort was directed toward the unequivocal synthesis, using the Grignard reaction of the mixed magnesium salt of the orthoacid-ester-amide, which should, in turn, be investigated concerning its behaviour towards acid and alkali.

A recent paper [25] from this Laboratory dealt with the formation of (+) *threo*-2-oxo-3,4-dimethyl-5-phenyl-1,3-oxazolidine (V) from N-carbamyl (±) ψ -ephedrine by a treatment with hydrochloric acid. This compound could now be converted by phenyl magnesium bromide into a crystalline Mg-salt (VI) which furnished N and Br values corresponding with those of the salt of the expected intermediate [26].

* G. FODOR: Lecture delivered at the Meeting of the Hungarian Chemical Society, Szeged, 20th November, 1949.

On dissolving it in hydrobromic acid, (\pm) O-benzoyl- ψ -ephedrine hydrobromide (II-HBr) was formed while treatment with ammonia and ammonium chloride followed by extraction with acetone-ether furnished N-benzoyl (\pm) ψ -ephedrine (IV), which, in turn, was converted by dioxanic hydrogen chloride into (\pm) O-benzoyl- ψ -ephedrine hydrochloride, subsequently.

This synthesis provides conclusive evidence for the orthoacidic structure III of the intermediate of $N \rightleftharpoons O$ acyl migrations in benzoyl- ψ -ephedrine, for



the bromomagnesium salt proved suitable to furnish both end products characteristic of a reversible acyl migration procedure. This statement may be generalized, since there is no reason to assume different mechanisms for the cases of acylamino alcohols possessing various carbon skeletons. Contribution of steric factors to the transition state of this rearrangement can hardly be considered except by assuming a ring intermediate. It is still possible that the transition state involves partial bonds beside covalent ones, nevertheless it must be related closely to the structure of the orthoacid-ester-amide salt synthesized by us.

The experimental facts reported hitherto may be explained quite correctly by this mechanism including the constitution of the "oxazoline hydrate" described by AUWERS, which seems to be a true cyclic intermediate of the structure of a μ -hydroxy-[2H]-benzoxazine.

On the other hand, this does not contradict the non-occurrence of a ring-chain tautomerism of N-acyl-2-amino alcohol based upon chemical [20] and infrared [22] evidence. The formation of the intermediate from amides only sets in if nitrogen becomes protonated, while the amino ester base seems to

rearrange spontaneously initiated by the interaction of nucleophilic nitrogen with electrophilic carbonyl atom in the way indicated above [17, 18].

The alternative route, formulated by VAN TAMELEN [27] in the 2-amino cyclopentanol series, involves a dehydration of the intermediate hydroxy oxazolidine into an oxazoline followed by an acidic cleavage of the latter leading to the amino ester salt. These findings do not preclude the presence of the ortho-acid, nor invalidate the retention mechanism. This additional step could, however, only occur in case of alkamines with a primary amino group, while the rearrangement of acylated secondary amines cannot follow this way. However, no kinetic or any other supporting evidence has been furnished in favour of two different mechanisms for primary and secondary amines.

Accordingly, the mechanism outlined by FODOR and KISS, and WELSH, respectively, may be taken for granted.

Experimental

Grignard-adduct(VI) from (\pm)threo-3,4-dimethyl-5-phenyl-oxazolid-2-one. Bromomagnesium salt of 2,5-diphenyl-2-hydroxy-3,4-dimethyl-oxazolidine(III)

To the bromobenzene (1,57 g, 0,01 mole) in dry ether (50 ml), magnesium (0,2432 g, 0,01 mole) was added. The resulting solution was quickly filtered on cotton and the filtrate added by drops to a solution of V (1,91 g, 0,01 mole) in ether (50 ml). A white precipitate formed instantaneously. The mixture was refluxed for an hour, the mixed magnesium salt filtered by suction in a nitrogen atmosphere and dried in a desiccator over calcium chloride and paraffine strips. Yield: 2,75 g (73,8%), m. p.: 68–74°. (Found Br 19,23; N 4,24; C₁₇H₁₈O₂ · NMgBr requires: Br 21,39; N 3,76%).

Conversion of VI into (\pm)O-benzoyl-*ψ*-ephedrine hydrobromide

The magnesium salt(VI) (2,5 g) was dissolved in 27,14% hydrobromic acid (4,32 ml), then evaporated to dryness under reduced pressure. The residual mixture of magnesium bromide with the organic ammonium salt was taken up in dry acetone (50 ml) when the former one precipitated on adding anhydrous ether (150 ml) to it. To the residue, after evaporation of acetone, chloroform (50 ml) was added, which left the last crops of magnesium bromide undissolved. This procedure was repeated two times, the chloroform solution evaporated again and the residual crystals recrystallised from a mixture of acetone (10 ml) and ether (10 ml). The pure product showed m. p.: 176–178° and proved identical in every respect (m. p., mixed m. p., crystal form, etc.) with an authentic specimen of (\pm) O-benzoyl-*ψ*-ephedrine hydrobromide. (Found Br⁻ 21,5, C₁₇H₂₀O₂NBr requires: Br 22,82%).

Conversion of VI into (\pm)N-benzoyl-*ψ*-ephedrine

Bromomagnesium salt of (\pm) threo-2-hydroxy-2,5-diphenyl-3,4-dimethyl-1,3-oxazolidine (VI) was prepared from the oxazolidine (0,955 g, 0,005 mole) by Grignard reactions as described above. The ethereal suspension of the adduct was decomposed by adding water (20 ml) and, in turn, a concentrated solution of ammonium and ammonium chloride in order to redissolve the basic magnesium salt. The ethereal layer was then separated and the aqueous one extracted several times with ether. The combined ethereal solutions were dried over sodium sulphate, then evaporated to furnish (\pm) N-benzoyl-*ψ*-ephedrine, identical in every respect with an authentic specimen.

For further identification this product was converted into the aminoester salt by dissolving in 5 N hydrogen chloride in dioxane and evaporating the solvent *in vacuo*. The residue was taken up in acetone and ether (1:6), the crystals of (\pm) O-benzoyl-*ψ*-ephedrine filtered, m. p.: 193–195°.

This work forms a part of the thesis of K. KOCZKA (Szeged, 1954) applying for the title of Candidate of Chemical Sciences. Thanks are due to the Scientific Qualifying Committee for sponsoring these investigations.

Microanalyses have been performed by the staff of the Analytical Laboratory of this Institute by Dr. ÉVA FODOR-VARGA, Miss K. LÁNG and Miss R. MINÁROVICS.

SUMMARY

The magnesium salt of (\pm) threo-2-hydroxy-2,5-diphenyl-3,4-dimethyl oxazolidine has been synthesized by addition of phenylmagnesium bromide to (\pm) trans-2-oxo-3,4-dimethyl-5-phenyl oxazolidine. This signifies a synthetic approach to the structure of the intermediates in acyl migrations $N \rightleftharpoons O$ since this product rearranges from the intermediate, as it has been expected by FODOR and KISS, and WELSH (independently of each other).

LITERATURE

1. W. BÖTTCHER: Ber. **16**, 629 (1883).
2. A. EINHORN and B. PFYL: Ann. **311**, 34 (1900).
3. J. H. RANSOM: Ber. **33**, 199 (1900); cf. *ibid.*, **31**, 34 (1900).
4. K. v. AUWERS: Ann. **332**, 150 (1904); Ber. **33**, 1923 (1900).
5. S. GABRIEL: Ber. **22**, 2222 (1889) and subsequent communications.
6. PH. HIRSCH: Ber. **23**, 970 (1890).
7. K. AUWERS: Ber. **37**, 2249 (1904).
8. E. BERGMANN, E. BRAND: Ber. **56**, 1280 (1923).
9. F. BELL: J. Chem. Soc. **1931**, 2966.
10. V. BRUCKNER: Ann. **518**, 226 (1935).
11. H. OHLE: Die Chemie d. Monosaccharide u. d. Glykolyse (Munich) 1931. p. 92.
12. G. FODOR, J. KISS, E. FEHÉR, D. BÁNFI: Acta Chim. Hung. **1**, 386 (1951).
13. G. FODOR, J. KISS and M. SZÉKERKE: J. org. Chem. **15**, 227 (1950).
14. G. FODOR, J. KISS and D. BÁNFI: Monatsh. Chem. **83**, 1146 (1952).
15. L. H. WELSH: J. Amer. Chem. Soc. **69**, 128 (1947).
16. G. FODOR, V. BRUCKNER, J. KISS and G. ÓHEGYI: J. Org. Chem. **14**, 337 (1949).
17. G. FODOR: Lecture, Trade Union of Hung. Chem. and Engineers, May 18, 1948.
18. L. H. WELSH: J. Amer. Chem. Soc. **72**, 3495 (1950).
19. N. L. WENDLER: Experientia **9**, 416 (1954).
20. A. P. PHILLIPS and R. BALTZLY: J. Amer. Chem. Soc. **69**, 200 (1947).
21. H. MEERWEIN and SÖNKE: Ber. **64**, 2375 (1931).
22. C. A. GROB, C. WAGNER, P. ZOLLER: Helv. Chim. Acta, **38**, 1689 (1955).
23. C. A. GROB and C. WAGNER: Helv. Chim. Acta. **38**, 1699 (1955).
24. G. FODOR and J. KISS: J. Amer. Chem. Soc. **72**, 3495 (1950).
25. G. FODOR and K. KOCZKA: Research **4**, 381 (1951); J. Chem. Soc. **1952**, 850.
26. K. KOCZKA: Thesis submitted to obtain the degree of Candidate of Chemical Sciences, Szeged, 1954. Quoted by G. FODOR: Chimia **8**, 195 (1954); and Experientia **11**, 129 (1955), resp.

BEWEIS DES MECHANISMUS DER $N \rightleftharpoons O$ ACYLWANDERUNG DURCH SYNTHESE

Darstellung und Umwandlung des Zwischenproduktes 2,5-diphenyl-3,4-dimethyl μ -hydroxy-1,3-oxazolidin

K. KOCZKA und G. FODOR

(Institut für Organische Chemie der Universität, Szeged)

Eingegangen am 3. April 1956

Zusammenfassung

Das Magnesiumsalz des (\pm)threo-2-Hydroxy-2,5-diphenyl-3,4-dimethyl-oxazolidins wurde durch Anlagerung von Phenyl-magnesiumbromid an (\pm)trans-2-Oxo-3,4-dimethyl-5-Phenyl-oxazolidin dargestellt. Diese Darstellungsmethode dient als ein synthetischer Beweis der Struktur des Zwischenproduktes in Acylwanderungen des Typs $N \rightleftharpoons O$, weil die Umwandlung des Produktes in der Weise vor sich geht, wie es von FODOR und KISS, bzw. von WELSH (unabhängig voneinander) von dem Zwischenprodukt einer solchen Reaktion erwartet wurde.

ПОДТВЕРЖДЕНИЕ МЕХАНИЗМА МИГРАЦИИ АЦИЛА $N \rightleftharpoons O$ СИНТЕЗОМ

Получение и перегруппировка промежуточного продукта
2,5 дифенил-3,4-диметил- μ гидроксид-1,3-оксазолидина

К. КОЦКА и Г. ФОДОР

(Институт органической химии Университета, г. Сегед)

Поступило 3 апреля 1956 г.

Резюме

Путем присоединения бромид фенилмагни к (\pm)транс-2-оксо-3,4-диметил-5-фенил-оксазолидину синтезировали магниевую соль (\pm)трео-2-гидроксид-2,5-дифенил-3,4-диметил-оксазолидина. Этот способ получения одновременно синтетическим путем доказывает строение промежуточного продукта миграции ацила типа $N \rightleftharpoons O$, поскольку перегруппировка продукта проходит таким образом, как это Фодор и Киш, собственно Велш (независимо друг от друга) ожидали от продукта реакции такого типа.

Károly KOCZKA, Szeged, Beloiannis tér 8.

Academician Dr. Gábor FODOR, Budapest, V. Széchenyi rakpart 3.

THE STEREOCHEMICAL COURSE OF THE CONVERSION OF 2-UREIDO ALCOHOLS INTO OXAZOLIDINES, II.*

REARRANGEMENT OF N-THIOUREIDO ALCOHOLS

K. KOCZKA and G. FODOR

(*Institute of Organic Chemistry, University of Szeged*)

Received April 3, 1956

The first communication of this series recorded the conversion of N-cyano-O-benzoyl-(\pm)ephedrine and N-carbamyl-(\pm)ephedrine, respectively, into (\pm) 2-imino-3,4-dimethyl-5-phenyl oxazolidine, the trans relationship of C₄-methyl to C₅-phenyl for the latter having been proved by a correlation with ψ -ephedrine. Ring closure involved accordingly inversion at the hydroxyl-bearing carbon of ephedrine which was considered in terms of a rearward nucleophilic attack (S_N -mechanism [1]) of the ureido oxygen atom [2]. N-carbamyl ψ -ephedrine, on the other hand, underwent ring closure by a retention mechanism giving rise to (\pm)trans-2-imido-3,4-dimethyl-5-phenyl oxazolidine. The rearrangement of epimeric N-carbamyl 2-amino alcohols on action of acids proved hence strongly stereospecific, for they led to different end-products by different mechanisms. These reactions seem to be closely related to the mechanisms I and R [3, 4], respectively, of N \rightarrow O acyl migrations. Furthermore both the oxazolidine and its imide may be regarded as stabilized intermediates of acyl shift involving a particular acyl — i. e. the carbamyl — radical. While the retention mechanism of N \rightleftharpoons O acyl shift has been conclusively elucidated [3, 4, 5], it seemed desirable to check whether S_N i mechanism prevails in the conversion of ureido alcohols into oxazolidine-imides. This concept would have lent unequivocal support by investigations with carbonyl ¹⁸O labelled N-carbamyl ephedrine. The authors, however, owing to the momentary lack of mass spectroscopical instruments, intended to carry out investigations with thioureido-alcohols as a first approximation to the mechanism by assuming the rearrangement of sulphur isologues to take essentially the same course as do the oxygen compounds.

Accordingly, N-thiocarbamyl ephedrine had to be converted either into the appropriate oxazolidone-2-imide or thiazolidine-2-imide. In the second case the configuration of the thiazolidine derivative ought to be determined by correlation in order to prove whether it formed by a retention or, similarly to the oxygen isologue, by an inversion mechanism.

* Part I. G. FODOR and K. KOCZKA; J. Chem. Soc. **1952**, 850.

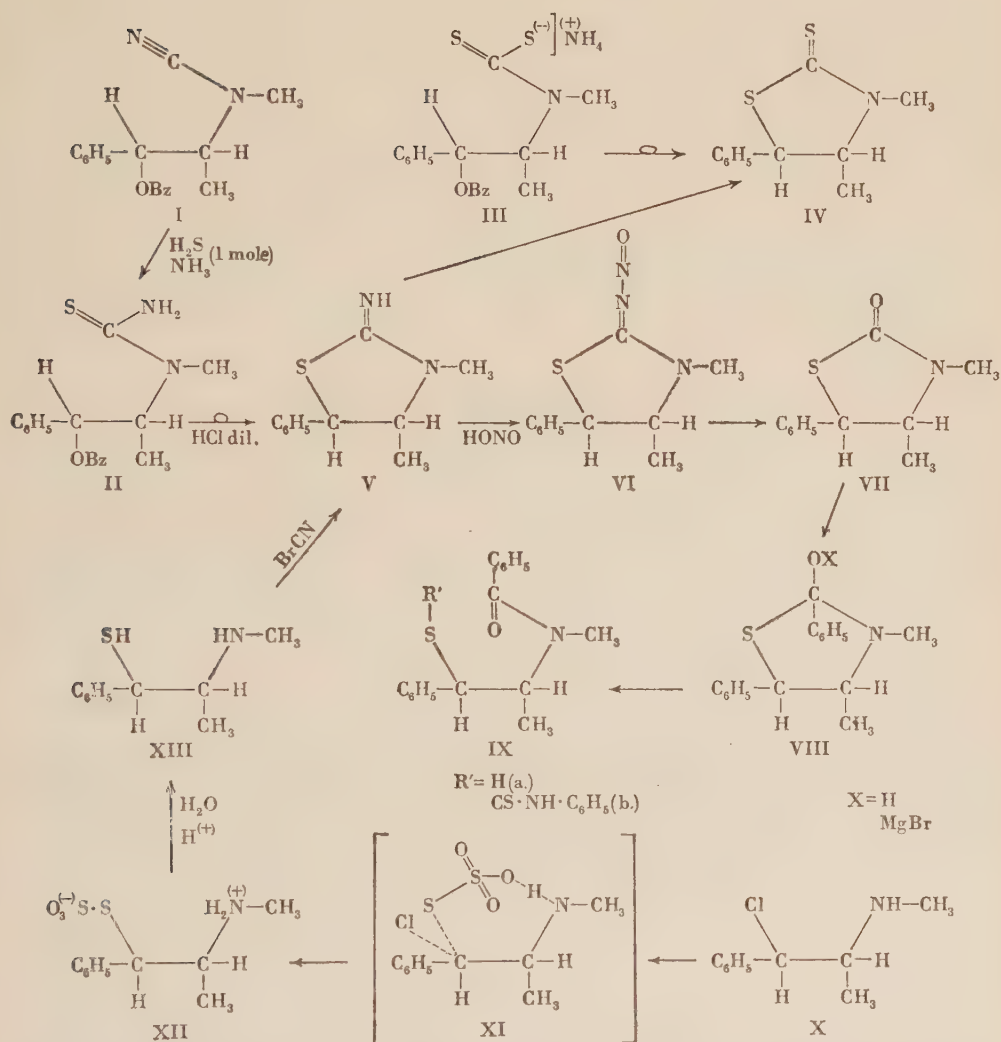
Following this design, the preparation of N-thiocarbamyl ephedrine was attempted. Since the Wöhler rearrangement of ephedrine thiocyanate failed, a roundabout way had to be followed. O-Benzoyl-N-cyano-ephedrine (**I**) (from N-methyl-ephedrine and cyanogen bromide) gave with excess hydrogen sulphide in the presence of ammonia 3,4-dimethyl-5-phenyl-thiazolid-2-thion (**IV**) of originally unknown configuration while addition of equivalent amounts of H_2S resulted in the formation of O-benzoyl-N-thiocarbamyl-(\pm)ephedrine (**II**) besides ammonium N-(β -benzoxy- β -phenyl)-propyl-N-methyl-dithiocarbamate (**III**). The former was converted by acid hydrolysis into (\pm)2-imido-3,4-dimethyl-5-phenyl-1,3-thiazolidine (\pm **V**), consequently an ur̄ea-sulphur atom entered the ring with simultaneous removal of propanol oxygen. Replacement of the amino by the thion group could also be achieved with the imido-thiazolidine on action of excess hydrogen sulphide.

In order to assign definite configurations to carbon atom 1 of thiazolidine (**V**), it was converted subsequently by route (*A*) into a thiol- ψ -ephedrine derivative of known configuration by the sequence of reactions to be reported below. By the other route (*B*), it had been resolved by (\mp)-tartaric acid and, in turn, the levorotatory antipode has been synthesized from (\mp)thiol- ψ -ephedrine and cyanogen bromide.

(*A*) Owing to the difficulties encountered in both the acid and the alkaline ring openings, the thiazolidone imide was nitrosated. The N-nitroso derivative (**VI**) underwent cleavage at m.p.'s temperature to give rise to (\pm) 2-oxo-3,4-dimethyl-5-phenyl thiazolidine (**VII**), followed by the action of phenyl magnesium bromide which led to the magnesium salt (**VIIIb**) of (\pm)trans-2(μ)-hydroxy-3,4-dimethyl-2,5-diphenyl-1,3-thiazolidine. This ortho acid corresponds to an intermediate in acyl migration $N \leftarrow O$. (**VIIIa**) rearranges if liberated from its salt into (\pm) N-benzoyl-thiol- ψ -ephedrine (**IXa**) spontaneously, identified as the crystalline adduct with phenyl isothiocyanate (**IXb**).

The same method of ring opening has been used recently [5] in synthesizing the intermediate of $N \leftarrow O$ acyl migration of N-benzoyl- ψ -ephedrine.

Configurational correlation of the thiol (**IXa**) with (\pm) ψ -ephedrine was realized in the preparation of (\pm)thiol- ψ -ephedrine by adopting the method of BRETSCHNEIDER [6] evolved for the synthesis of the dextrorotatory modification. EMDE [7] succeeded at an early date in converting (—)ephedrine into (\mp)chloro-deoxy- ψ -ephedrine (**X**) by chlorination with inversion and this became, in turn, condensed by the Austrian author [6] into the appropriate(+) deoxy- ψ -ephedrine-1-thiosulphuric acid (**XI**) with retention of the original configuration. The latter was hydrolysed into (\mp)thiol- ψ -ephedrine (**XIII**) and this converted into the disulphide. The same set of reactions has been performed now according to the method of BRETSCHNEIDER [6] when using (\pm)ephedrine as starting material to obtain (\pm)thiol- ψ -ephedrine [(\pm)**XIII**]. N-benzoylation followed by addition of phenyl isothiocyanate in case of (\pm)thiol- ψ -ephedrine



Reactions I → II → V → VI → VII → VIII and XI → XIII → IX have been carried out with racemates while reactions X → XI → XII → XIII → (-)V with optically active modifications. Accordingly, for the first two sets each formula might be considered together with its mirror image

gave a product [(±)IX] identical in every respect with that of the Grignard ring cleavage of the thiazolidine.

(B) On the other hand, (+)thiol-*ψ*-ephedrine [6], identified as the crystalline N-*p*-nitrobenzoyl derivative of its disulphide was converted by means of cyanogen bromide into the (—)thiazolidine imide (V) identical with that arising from resolution of (±)2-imido-3,4-dimethyl-5-phenyl-1,3-thiazolidine [(±)V].

The configurations have been allotted to these thiols mainly according to the rules on optical rotation differences [6, 7a]. As an additional piece of evidence it must be born in mind that the S_N2 exchange of hydroxyl by chlorine is mostly accompanied by inversion [8], while the nucleophilic substitution of chlorine by a bivalent anion as *e. g.* thiosulphate may involve a cyclic transition state (*e. g.* XIa). The intramolecular approach of the nucleophilic thiol sulphur of thiosulphate anion from the same side of C₁-carbon as that occupied by the leaving chlorine atom would be afforded by H-bonding of sodium hydrogen thiosulphate to the adjacent basic nitrogen prior to substitution. This transition state (XI) may lead to (—)threo-(1-phenyl-2-methylamino-propyl)-1-thio-sulphuric acid (XII) with retention. This latter is actually an internal "BUNTE salt" [9] as called by BRETSCHNEIDER [6] (*i. e.* a dipolar ion). Treatment of (+)chloro-*ψ*-ephedrine with potassium thiocyanate, on the other hand, according to the technique outlined by this author [7b], with subsequent hydrolysis, led to the C₁-diastereoisomeric thiol isolated as the disulphide of its N-*p*-nitrobenzoyl derivative. Since thiocyanate ion as a univalent nucleophile surely induces an S_N2 mechanism*, conceivably a D-erythro configuration, *i.e.* one related to ephedrine, may be allotted to this new compound.

Consequently, the thiazolidine (V) has been correlated with the configuration of *ψ*-ephedrine, *i.e.* it belongs to the threo series, furthermore the inversion mechanism of the rearrangement of N-thiocarbamyl-ephedrine induced by acids may be taken for certain. In other terms, the thiocarbonyl sulphur approaching the hydroxyl-bearing carbon tends to be diverted from the neighbourhood of the leaving group which can result only in an inversion of configuration accompanying ring closure. The same holds for the thiazolid-thion (IV) obtained both by inversion from I via II and III and by metathesis from [(±)V].

Despite the difference between oxygen and sulphur valency shells there is no doubt as to the analogy of the mechanism of thiazolidine and oxazolidine ring formations. Hence the carbonyl oxygen in carbamyl-ephedrine must play the role of a ring oxygen in the oxazolidine molecule, while the propanol oxygen should be eliminated.

After this thesis [5a] had been presented to the referees and subsequently discussed before the publicity (May 12, 1955), we were informed ultimately about somewhat similar remarkable results reached at the Research Institute

* See [8] pp. 379—380.

for Organic Chemistry of the Czechoslovakian Academy of Sciences by J. SICHER and his co-workers, which they reported first [10a] at the XIV. International Congress of Pure and Applied Chemistry (July 21, 1955) and then, more detailed, elsewhere [10b]. They observed open-chain erythro N-thiobenzoyl amino alcohols to have undergone cyclisation essentially to Δ_2 -thiazolines whereas their threo-epimers as furnishing Δ_2 -oxazolines. These findings may be considered as supplying further evidence to the correctness of our previous statements obtained concerning stereospecificity and mechanism both by acyl migration studies [4] and by investigations of the ring closure of N-carbamyl and thiocarbamyl 2-amino alcohols [2, 5], resp.

This work has been sponsored by the Hungarian Academy of Sciences and forms a part of the thesis of one of us (K. KOCZKA) in obtaining the degree of Candidate of Chemical Sciences.

Thanks are due to our colleagues Dr. É. FODOR-VARGA, Miss C. LÁNG and Miss R. MINÁROVICS for a great number of microanalyses. The authors express their thanks to Mr. J. FÜLÖP for technical assistance.

Experimental

Formation of (±)V, its cleavage into (±)thiol- ψ -ephedrine and the synthesis thereof

Route (A): I \rightarrow II \rightarrow V \rightarrow VI \rightarrow VII \rightarrow VIII

(±)Ephedrine thiocyanate. Potassium thiocyanate (1,94 g; 0,2 mole) was added to 1 g (0,2 mole) (±)ephedrine hydrochloride in 10 ml water and allowed to stand for half an hour while a glistening crystalline product separated. Yield: 4,7 g (87%), m. p.: 119–121°. (Found N 12,5; SCN⁻ 25,9. C₁₁H₁₃ON₂S requires N 12,5; SCN⁻ 25,9. C₁₁H₁₃ON₂S requires N, 12,5; SCN⁻ 25,9%). All attempts to rearrange this compound into N-thiocarbamyl-ephedrine, failed.

(±)Trans-3,4-dimethyl-5-phenyl-thiazolid-2-thion (IV). Ammonium hydroxyde (40 ml) was added to a solution of 13,6 g (0,08 mole) (±)O-benzoyl-N-cyano-ephedrine (I) in 250 ml ethanol, which was then saturated with hydrogen sulphide and subsequently heated in a sealed tube to 100° on a water-bath. After the water bath had been cooled to room temperature, the reaction mixture was introduced into a flask and air was bubbled through it until the evolution of gas ceased. The separated crystals were filtered off and recrystallised from dry methanol, yield 6 g (45%) of the thio-thiazolidone, m. p.: 115–117°, unchanged after several recrystallisations. (Found: C 58,6; 58,2; H 5,9; 6,0; N 6,4; 6,3. C₁₁H₁₃NS₂ requires C 58,3; H, 5,9; N 6,7%). The mother liquor was evaporated to dryness then dissolved in 2 N sodium hydroxide and after having been decolorised (charcoal) it was acidified by 2 N aqueous hydrochloric acid. 4 g benzoic acid separated, m. p.: 117–118°, which raised on admixture with authentic benzoic acid to 118–121° C.

(±)O-Benzoyl-N-thiocarbamyl-ephedrine (II) and ammonium(±)erythro-N-(β -benzoxy- β -phenyl-propyl)-N-methyl dithiocarbamate (III) from I. 90 ml concentrated aqueous ammonium hydroxyde and a solution of 6,12 ml (0,191 mole) hydrogen sulphide in ethanol (200 ml) were added to 52,5 g (0,177 mole) (±)O-benzoyl-N-cyano-ephedrine (I) in 270 ml ethanol and, in turn, kept at 100° for 1 hour in a sealed tube. Alcohol was removed and the residue dissolved in 40 ml hot ethyl acetate. After filtration, water soluble, crystalline plates, m. p.: 185–186° 2,3 g (3,65%) were obtained. These proved to be on the basis of the N content, ammonium-N-(β -phenyl- β -benzoxy-propyl)-N-methyl-dithiocarbamate (III). (Found: N, 7,53. C₁₅H₂₂O₂N₂S₂ requires N, 7,72%). Ether was added in small portions to the ethyl acetate mother liquor until no further precipitate formed on rubbing. Thus 15 g (26,7%) (±)O-benzoyl-N-thiocarbamyl-ephedrine (II) could be isolated. The mother liquor was evaporated subsequently to 30 ml volume, and ether added to give a second crop of 13,5 g (24,1%). The products were combined, and recrystallised from ethyl acetate affording pale yellow prisms, m. p.: 140–142° C. (Found S 9,6. C₁₈H₂₀O₂N₂S requires S 9,3%).

(\pm)**trans-3,4-dimethyl-5-phenyl-2-imino-thiazolidine-hydrochloride (V)** from (\pm)-**O-benzoyl-N-thiocarbamyl-ephedrine (II)**. (\pm)-**O-benzoyl-N-thiocarbamyl-ephedrine (IV)** (2 g, 0.00636 mole), aqueous hydrochloric acid (3 ml, 5.13 g) and 8 ml water were refluxed for 3 hours. 20 ml water was then added and the precipitated benzoic acid (0.9 g) extracted with 3 \times 40 ml ether. Subsequently the aqueous solution was evaporated to dryness, leaving 1.7 g (90.25%) of a salt. After recrystallisation from dry ethanol it yielded 1 g pure product of m. p. 217–220°. (Found C 54.3; H 6.2; N 11.4; S 12.4; Cl⁻ 14.5, 14.5. C₁₁H₁₅N SCl requires C 54.4 H 6.1; N 11.55; S 13.0; Cl 14.25%).

Conversion of (\pm)-3,4-dimethyl-5-phenyl-2-imino-thiazolidine hydrochloride (V) into IV. 0.7 g (0.00288 mole) ((\pm) V) was dissolved in 10 ml ethanol, 3 ml concd. ammonium hydroxide added, the solution saturated, in turn, with hydrogen sulphide and heated in a sealed tube for 2 hours at 100°. After removal of the solvent *in vacuo*, 0.35 g (54.9%) thiazolid-thion was obtained of m. p. 109–111°, which showed no depression when mixed with an authentic sample of IV.

(\pm)**trans-2-nitrosimino-3,4-dimethyl-5-phenyl-thiazolidine (VI)**. 4 g (\pm)-**trans-2-imino-3,4-dimethyl-5-phenyl-thiazolidine hydrochloride (V)** were dissolved in 20 ml water and an equivalent sodium nitrite, 1.18 g (0.1935 mole) was added. After the mixture had been heated for 15 minutes orange-yellow needles separated. Recrystallised from 12 ml alcohol, yield: 2.5 g (64.5%), m. p.: 112° (with vigorous evolution of nitrogen). (Found N 18.2. C₁₁H₁₃OSN₂ requires N 17.9%).

(\pm)**trans-3,4-dimethyl-5-phenyl-2-thiazolidone (VII)**. The 2-nitrosimino-compound VI (1.1173 g, 0.00499 mole) was introduced in small portions into a flask, immersed in an oil-bath preheated to 110–120°. In the first portion the crystals decomposed quickly with evolution of nitrogen. The further portion was added to the oil which formed to avoid gas evolution to become too vigorous. After 30 minutes the reaction may be taken for completed, leaving 1.032 g (100%) colourless oil of the thiazolidone VII. (Found N 7.5. C₁₁H₁₃OSN requires N 6.9%).

(\pm)-**S-(N-phenyl thiocarbamyl)-N-benzoyl-thiol-ephedrine ((\pm)-IXb) from (\pm)-**trans-3,4-dimethyl-5-phenyl-2-thiazolidone**. Magnesium (0.1226 g, 0.005 atom) was added to the solution of 0.785 g (0.005 mole) bromobenzene in 50 ml dry ether and the reaction promoted by adding a crystal of iodine. After the metal dissolved completely, the prepared ethereal solution of phenyl magnesium bromide was added drop by drop whilst shaking to (\pm)-**trans-3,4-dimethyl-5-phenyl-2-thiazolidone ((\pm)-VII)** 1.035 g, 0.005 mole] in 50 ml ether. The adduct separated spontaneously, and the mixture was heated for 1 hour. Thereafter the adduct was decomposed by cooling the reaction mixture and adding 3 g ammonium chloride dissolved in 50 ml water. The aqueous layer was then extracted with a total of 100 ml ether, finally the ethereal solutions combined, dried with sodium sulphate, and ether distilled off, leaving 1.5 g (77.2%) amorphous oil. This gave an intensive colour-reaction with sodium nitroprusside, characteristic of the sulphhydryl group.**

Conversion of IXa into IXb. 1.1 g (0.00386 mole) of this (\pm)-**threo-1-phenyl-N-benzoyl-2-methylamino propane-1-thiol ((\pm)-IXa)** was dissolved in 20 ml benzene, to which a solution of 0.52 g (0.00386 mole) phenyl isothiocyanate dissolved in 1 ml 5 N HCl in dioxane was poured. After the reaction mixture had been refluxed for 6 hours, the solvent was evaporated to dryness under reduced pressure, when a white crystalline powder (IXb) remained. Recrystallised from a mixture of 10 ml ligroin and 50 ml petroleum ether (b. p.: 40–60°), it melted at 80–83° to a turbid liquid which became limpid at 100°. This proved identical with the product obtained synthetically by starting from (\pm)-**chloro-*p*-ephedrine**. (Found C 68.0; H 6.2. C₂₄H₂₃ON₂S₂ requires C 68.75; H 5.5%).

(\pm)-**threo-1-phenyl-2-methylamino-propanol-thiosulphuric acid (XI)**. 19 g (0.0875 mole) (\pm)-**chloro-*p*-ephedrine-hydrochloride (X)** [7a], prepared by the technique used by BRETSCHEIDER [7b] for the dextrorotatory form, were dissolved in 40 ml water. 21.4 g (0.0875 mole) sodium thiosulphate were added under shaking and the mixture allowed to stand at room temperature for 1 hour with subsequent heating for 2 hours on the steam-bath while an oily layer separated. After the reaction has run down, the mixture was allowed to stand for 24 hours by which time the oil became crystalline. The separated "internal BUNTE salt" [6] was filtered off and dried in a desiccator. Yield: 17 g (92.2%). m. p.: 180°C. After recrystallisation from 400 ml water 19 g pure product of the same m. p. were obtained. (Found C 46.8; H 5.9; N 5.4; S 23.0. C₁₀H₁₅S₂O₃N requires C 45.95; H 5.7; N 5.4; S 24.5%).

(\pm)-threo-1-phenyl-2-methylamino-propan-1-thiol (XIII) and bis(\pm)-threo-1-phenyl-N-p-nitrobenzoyl-2-methylamino-propan-1-thiol-disulphide. (\pm)-threo-1-phenyl-2-methylamino-propan-1-thiosulphuric acid (XI) 5.5 g, (0,0258 mole) and 10 ml 10% aqueous hydrochloric acid were refluxed for 2 hours. After the solution had been diluted to 20 ml with water and decolorized by charcoal, the base was liberated by sodium hydrogen carbonate. It was extracted subsequently with 4×50 ml, the ethereal solution dried (Na_2SO_4) and the solvent distilled off, leaving 3,47 g (74,3%) of an oil. This showed no tendency to crystallise. The presence of a thiol group could be indicated by sodium nitroprusside. The substance decolorized a solution of iodine. Neither of the corresponding derivatives showed, however, any tendency to crystallise. In order to be identified, it was oxidized into the disulphide, which, in turn, could be converted into the readily crystallizing p-nitrobenzoyl derivative as follows.

Through a solution of 1,475 g (0,00814 mole) of the oily amino-thiol base in 2 *N* aqueous hydrochloric acid air was bubbled for 8 hours, then 1,36 g (0,00814 mole) p-nitrobenzoyl chloride in 1 ml benzene added under constant stirring. After it had been made alkaline by sodium hydrogen carbonate and stirred for further half an hour, the benzene was removed under reduced pressure. The oily product thus obtained was then washed with 1,0 *N* HCl and with water, resp., separated by decantation, and finally dissolved in 20 ml ethanol to give 0,5 g (18,61%) N-p-nitrobenzoyl-2-methylamino-propane-1-thiol disulphide, m. p. 232–233° (after darkening at 175°). On recrystallisation from 80 ml ethanol 0,3 g (11,3%) crystals were afforded, m. p.: 246°. (Found C 61,2; H 5,0; S 9,3. $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}_2$ requires C 61,6; H 5,4; S 9,7%).

Preparation of IXb from XIII. 6 ml water were added to 0,955 g (0,005 mole) crude (\pm)-threo-1-phenyl-2-methylamino-propane-1-thiol base obtained from XI and dissolved in 2 *N* HCl. A solution of benzoyl chloride (0,6872 g, 0,005 mole) in 1 ml benzene was then added under stirring and the whole made alkaline by adding solid sodium carbonate. Stirring was continued until the smell of benzoyl chloride disappeared. After extraction with 3×30 ml benzene, the ethereal solutions were combined, washed with 1,0 *N* hydrochloric acid and distilled water, respectively, dried (Na_2SO_4), and the solvent evaporated under reduced pressure to give 1 g (70%) of an amorphous oil. The solution of phenyl isothiocyanate (0,385 g, 0,0035 mole) in 1 ml 5 *N* HCl in dioxane was added to the obtained 1 g (0,0035 mole) (\pm)-threo-1-phenyl-N-benzoyl-2-methylamino-propane-1-thiol in 20 ml benzene, refluxed for 6 hours and then the solvent was evaporated to dryness. Recrystallisation of the residue from the mixture of 20 ml ligroin and 50 ml petroleum ether followed by cooling and rubbing gave rise to separation of a white crystalline powder, 0,142 g (9,65%), m. p.: 80–82° C. When mixed with (\pm)-threo-S-(N-phenyl-thiocarbonyl)-N-benzoyl-1-thiol-ephedrine (IXb) obtained from (\pm)-trans-2-imido-3,1-dimethyl-5-phenyl-thiazolidine (V) it melted undepressed. (Found C 69,1; H 5,7. $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{OS}_2\text{N}_2$ requires C 68,75; H, 5,5%).

Route (B): Synthesis of (–)IV from (+)chloro-ephedrine

Resolution of trans-2-imino-3,4-dimethyl-5-phenyl-thiazolidine (\pm)(V). 2 *N* sodium hydroxide (20 ml) was added to the solution of 1,5 g (0,00616 mole) (\pm)-trans-2-imino-3,4-dimethyl-5-phenyl-thiazolidine-hydrochloride in 20 ml water and the oily base extracted by 150 ml benzene. The benzene solution was dried, (Na_2SO_4) and then evaporated leaving 1,7 g (0,00597 mole) of an oil which solidified on cooling. The base (\pm)V thus obtained was dissolved in 20 ml anhydrous ethanol and 0,9 g d-tartaric acid in 10 ml ethanol was added. Within 6 hours but a very small amount of the salt separated. After setting aside in a refrigerator at 0° for 18 hours, 0,6 g white needles of d-base-d-tartrate were collected (58,15%). When recrystallised from 7 ml ethanol, these showed m. p.: 159–161°. $[\alpha]_D^{25} = +32,37^\circ$ ($c = 1,5$; H_2O). (Found C 50,2; H 5,6; N 7,8. $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$ requires C 50,55; H 5,6; N 7,9%).

The *d*-tartarate obtained above was dissolved in 20 ml water, treated with 2 *N* sodium hydroxide and then extracted with 2×50 ml ether. The ethereal solution was dried, (Na_2SO_4) and subsequently the ether distilled off. The residue weighed 0,286 g. The obtained dextro-rotatory base ((\pm)V) was converted into the hydrochloride (0,802 g) by adding hydrogen chloride in dry ethanol and then recrystallised from a mixture of acetone, alcohol and ether. M. p.: 238–240°. $[\alpha]_D^{25} = +15^\circ$ ($c = 1,968$; H_2O). (Found Cl' 14,3; 14,4. $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{S}\text{Cl}$ requires Cl' 14,25%).

The mother liquor of the *d*-tartarate was concentrated to 15 ml, and allowed to stand for 24 hours at 0° while radial needles of the l-base-*d*-tartarate (0,3 g) formed which recrystallised from 4 ml ethanol had m. p. 145–146°. $[\alpha]_D^{25} = -31,5^\circ$ ($c = 1,608$; H_2O). (Found C 49,4; H 6,2; N 7,9. $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$ requires C 50,5; H 5,6; N 7,9%).

This *l*-thiazolidone-imide-*d*-tartarate was converted into the base and, in turn, into the hydrochloride, (0,21 g) in the manner given for the dextrorotatory form. $M. p.$: 238—240°. $[\alpha]_D^{25} = -14,81^\circ$ ($c = 1,02$; H_2O).

L (+) threo-1-phenyl-2-methylamino-propan-1-thiol (XIII) and his-L (+)-threo-1-phenyl-N-p-nitrobenzoyl-2-methylamino propane-1-thiol-disulphide (XXX). A solution of 7 g (0,0329 mole) *L*-threo-1-phenyl-2-methylamino-propane-1-thiosulphuric acid (XII) prepared according to BRETSCHNEIDER [6] in 14 ml 10% aqueous hydrochloric acid was refluxed for 2 hours, then diluted to the twofold of its volume and decolorized (charcoal). The aminothioli base was liberated by adding sodium hydrogen carbonate, followed by extraction with 4 × 50 ml ether and evaporation of the solvent, furnishing 4,2 g (70,6%) of an amorphous oil. Colour test with sodium nitroprusside proved positive; it decolorized iodine solution also. In order to be identified, XIII was oxidized into the disulphide. The base 2,31 g (0,01275 mole) was dissolved in 2 *N* aqueous hydrochloric acid and air bubbled through this reaction mixture for 8 hours. 2,12 g (0,02395 mole) *p*-nitro-benzoyl chloride in 2 ml benzene were added and the mixture was then made alkaline by sodium hydrogen carbonate. After additional stirring for 30 minutes benzene was removed under reduced pressure to give an oil mixed with crystals. This was washed with 1 *N* HCl and with distilled water, respectively. Yield: 0,7 g (16,5%). It proved to be insoluble in ethanol. This crop had $m. p.$: 251—252°. A further crop separated from the solution, $m. p.$: 251—253°.

Both crops of crystals were dissolved in dioxane, 10 ml acetone added and crystallised on diluting with 75 ml petroleum ether ($b. p.$: 40—60°). After repeated recrystallisation 0,6 g pure *L*(+)-threo-1-phenyl-N-p-nitrobenzoyl-2-methylamino-propan-1-thiol-disulphide, of $m. p.$: 253—254°, was obtained. $[\alpha]_D^{25} = +20,23^\circ$ (2,241; dioxane). (Found C 62,2; H 6,2; N 8,6; S 9,3; 9,24. $C_{17}H_{18}O_3N_2S$ requires C 61,6; H 5,45; N 9,0; S 9,7%).

L(-)threo-3,4-dimethyl-5-phenyl-2-imino thiazolidine, ((-)-V)-hydrochloride. *L*(-)-threo-1-phenyl-2-methylamino-propan-1-thiol (5,2 g, 0,0288 mole) [6] was dissolved in 50 ml dry ether to which 1,68 g (0,0158 mole) cyanogen bromide in 20 ml anhydrous ether was added in portions under cooling and shaking. A white precipitate separated quickly. After the addition of cyanogen bromide the reaction mixture was set aside for 4 hours. The precipitate consisting of XIII-hydrobromide was dissolved in 100 ml water and the two layers separated. The aqueous phase was extracted again with ether, the combined extracts dried. (Na_2SO_4) and the solvent distilled off. The oily residue (Base V) was converted into the hydrochloride by 2 *N* HCl, evaporated and redissolved in 10 ml ethanol. After addition of 10 ml acetone and 10 ml ether, 1 g (21,45%) of base V separated in colorless broad plates, $m. p.$: 238—240°. These proved identical in every respect with those of (-) thiazolidone imide obtained by having resolved (\pm) V. (Found C, 53,9; H 6,2; N 11,5; Cl 14,3. $C_{11}H_{15}N_2S$ requires C 54,4; H 6,1; N 11,55; Cl 14,25%).

D(-)erythro-1-phenyl-1-thiocyano-2-methylamino-propane thiocyanate. A solution of 1,94 g (0,02 mole) potassium thiocyanate in 20 ml methanol was poured into 2,2 g (0,01 mole) (+)-chloro-*p*-ephedrine-hydrochloride in 20 ml methanol and refluxed on a water-bath for 1 hour. A white powder separated which was filtered off and the mother liquor evaporated. The residual crystals were recrystallised from ethyl acetate and ethanol to give long white needles: 2,06 g (74%), $m. p.$: 174—175°. $[\alpha]_D^{25} = -10,62^\circ$ ($c = 1,472$; ethanol). (Found C 57,5; H 6,0; N 15,8; S 23,5. $C_{12}H_{15}S_2N_3$ requires C 57,5; H 5,7; N 15,9; S 24,2%).

Disulphide of D(-)erythro-1-phenyl-2-methylamino-propane-1-thiol. The thiocyanate derivative described above (2,45 g, 0,00925 mole) was dissolved in 20 ml 2 *N* aqueous hydrochloric acid and refluxed for 4 hours, according to the technique employed by BRETSCHNEIDER for the hydrolysis of aralkyl thiosulphuric acids [6]. The solvent was, in turn, removed under reduced pressure and the residue recrystallised from methanol-ether to afford 0,6 g white needles, $m. p.$: 229—231°. It could not be oxidized either by iodine or other reagents and proved identical with that recorded by the Austrian author [6].

SUMMARY

The stereochemical course of the conversion of N-thiocarbamyl-2-amino alcohols, particularly that of O-benzoyl-N-thiocarbamyl-ephedrine into thiazolidone-2-imides involving inversion has been proved in two different ways which brought about correlation of the configuration of the thiazolidone with ψ -ephedrine. The analogy between cyclisation of N-carbamyl and N-thiocarbamyl-ephedrine into an oxazolidone and a thiazolidone imide, respectively, may be considered as conclusive evidence for the participation of carbonyl oxygen in ring formation and splitting off of propanol oxygen in the former case. Simultaneously, owing to the close relationship of the two mechanisms, acyl migrations which are accompanied by inversion have to follow the same course. A new method of ring opening for 2-oxazolidones has been given. Syntheses of racemic thiol ephedrine and thiol- ψ -ephedrine following the lines given by BRETSCHNEIDER have been outlined.

LITERATURE

1. C. K. INGOLD: Structure and Mechanism in Organic Chemistry. (G. and Sons Ltd., London) 1953, p. 394.
2. G. FODOR and K. KOCZKA: J. Chem. Soc. **1952**, 852; cf. Research **4**, 339 (1951).
3. L. H. WELSH: J. Amer. Chem. Soc. **71**, 3500 (1949).
4. G. FODOR and J. KISS: *ibid.* **72**, 3495 (1950); Acta Chim. Hung. **1**, 131 (1951).
5. (a) K. KOCZKA: Thesis, Szeged, 1954; (b) K. KOCZKA and G. FODOR: Acta Chim. Hung. **8**, in the press.
6. H. BRETSCHNEIDER and W. KLÖTZER: Monatsh. **81**, 587 (1950).
7. (a) H. EMDE: Helv. Chim. Acta **12**, (1929); (b) H. BRETSCHNEIDER: Monatsh. **78**, 82 (1948).
8. C. K. INGOLD: Structure and Mechanism in Organic Chemistry, (Bell, London, 1953) p. 380.
9. H. BUNTE: Ber. **7**, 646 (1874); cf. T. S. PRICE: J. Chem. Soc. **95**, 1489, 1725 (1909); H. E. WESTLAKE: J. Am. Chem. Soc. **63**, 658 (1941); **64**, 149 (1942).
10. (a) J. SICHER, J. FARKAS, M. SVOBODA and M. PÁNKOVÁ: Congress Handbook, XIV. Congress International of Pure and Applied Chemistry (Zürich, 1955), p. 68, abstract No. 85. (1955); (b) Coll. Czech. Chem. Comm. **20**, 1391, 1402, 1409 (1955).

DER STEREOCHEMISCHE ABLAUF
DER UMWANDLUNG VON 2-UREIDO-ALKOHOLEN IN OXAZOLIDINE, II

Umwandlung von N-thioureido-Alkoholen

K. KOCZKA und G. FODOR

(Institut für Organische Chemie der Universität, Szeged)

Eingegangen am 3. April 1956

Zusammenfassung

Der stereochemische Ablauf der Umwandlung von N-Thiocarbamyl-2-aminoalkoholen, besonders von O-Benzoyl-N-thiocarbamyl-ephedrin zu Thiazolidon-2-imiden unter Inversion wurde auf zwei verschiedenen Wegen bewiesen, die den Zusammenhang der Konfiguration des Thiazolidonimids mit ψ -Ephedrin bestätigten. Die zwischen dem Ringschluß des N-Carbamyl- bzw. N-Thiocarbamyl-ephedrins zu ein Oxazolidon bzw. Thiazolidonimid bestehende Analogie kann als ein Beweis dafür betrachtet werden, daß das Carbonyl-Sauerstoffatom am Ringschluß teilnimmt, bzw. daß im ersten Fall das Propanol-Sauerstoffatom abgespalten wird. In ähnlicher Weise kann angenommen werden, daß die, durch Umkehrung der Konfiguration begleiteten Acylwanderungen denselben Ablauf haben, weil die beiden Mechanismen miteinander in einer engen Beziehung stehen. Es wurde eine neue Methode für die Ringspaltung der 2-Oxazolidone durch GRIGNARD-Karbanionen entwickelt. Die Anwendung der BRETSCHNEIDER-Synthesen vom racemischen Thiolephedrin und Thiol- ψ -ephedrin wird beschrieben.

СТЕРЕОХИМИЧЕСКОЕ ПРОХОЖДЕНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 2-УРЕИДО-СПИРТОВ
В ОКСАЗОЛИДИНЫ, II

перегруппировка N-тио-уреидо-спиртов

К. КОЦКА и Г. ФОДОР

(Институт органической химии Университета, г. Сегед.)

Поступило 3. апреля 1956 г.

Резюме

Стереохимическое прохождение превращения N-тиокарбамил-2-аминоспиртов, и в особенности осуществляющейся при инверсии перегруппировки O-бензоил-N-тиокарбамилэфедрина в тиазолидон-2-имиды, доказано двумя способами, которые подтвердили предполагаемую связь конфигурации тиазолидонимида с ψ -эфедрином. Аналогию, наблюдавшуюся между проходящим с замыканием кольца превращением N-карбамилэфедрина в оксазолидон, собственно N-тиокарбамилэфедрина в тиазолидонимид, необходимо считать доказательством того, что кислородный атом карбоксильной группировки участвует в замыкании кольца, т. е., что в первом случае кислородный атом пропанола отщепляется. Аналогичным образом можно предположить, что указанные миграции ацилов, связанные с перегруппировкой конфигурации, проходят одинаково, так как оба механизма тесно связаны друг с другом. Разработан новый метод для расщепления кольца 2-оксазолидонов помощью карбанионов Григнарда. Вконец описано, применение синтеза по Бретшнейдеру для получения рацемического тиолэфедрина и тиол- ψ -эфедрина.

Károly Koczka, Szeged, Beloiannis tér 8.

Academician. Dr. Gábor Fodor, Budapest, V. Széchenyi rakpart 3.

PARTIELLE ACYLIERUNG DES FISETOLS UND DES ω -OXYPHLORACETOPHENONS, II

MESYLIERUNG

G. ZEMPLÉN, L. MESTER und L. PALLOS

(Institut für Organische Chemie der Technischen Universität, Budapest)

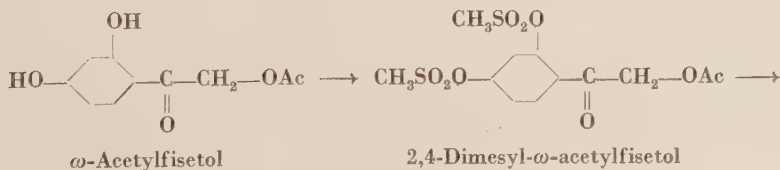
Eingegangen am 22. Mai 1956

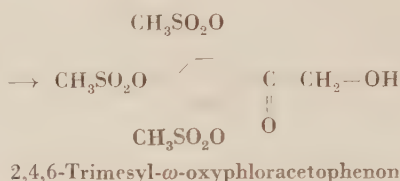
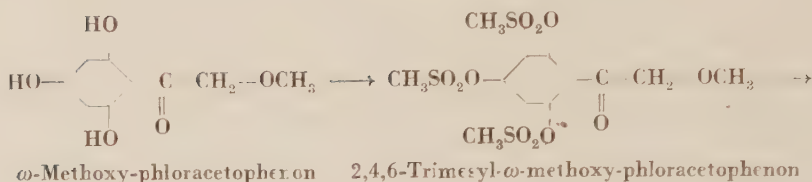
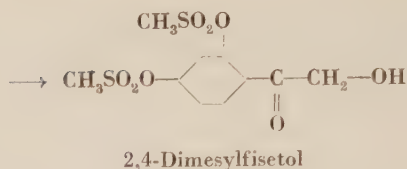
In unserer früheren Mitteilung [1] berichteten wir über die partielle Acylierung des Fisetols und des ω -Oxyphloracetophenons. Unsere Versuche, welche die Herstellung neuer Ausgangsstoffe zur Synthese von Flavonglykosiden erzielten, erstrecken sich nun auf die partiell mesylierten Derivate. Die mesylierten Verbindungen [2, 3] spielen — wegen der großen Widerstandsfähigkeit der Mesylgruppen — neuerdings bei organischen Synthesen eine wichtige Rolle [4, 5].

Wir setzten uns zum Ziele, partiell mesylierte Fisetol- bzw. ω -Oxyphloracetophenonderivate herzustellen, welche in der ω -Stellung eine freie Hydroxylgruppe besitzen.

Unser Ausgangsstoff war das von CHARLESWORTH, CHAVAN und ROBINSON [6] hergestellte ω -Acetyl-fisetol, welches mit guter Ausbeute 2,4-Dimesyl- ω -acetyl-fisetol ergab. Die saure Hydrolyse dieser Verbindung führte zu dem gesuchten 2,4-Dimesyl-fisetol. Jene Versuche, welche die vollständige Mesylierung des Fisetols, die weitere Mesylierung des 2,4-Dimesyl-fisetols, bzw. die Herstellung des Monomesyl- ω -acetyl-fisetols erzielten, waren erfolglos.

Zur Herstellung des 2,4,6-Trimesyl- ω -oxy-phloracetophenons gingen wir von dem nach SLATER und STEPHEN [7] hergestellten ω -Methoxy-phloracetophenon aus. Die Mesylierung dieser Verbindung ergab mit guter Ausbeute 2,4,6-Trimesyl- ω -methoxy-phloracetophenon. Letztere Verbindung ergab beim Kochen mit 54%igem Bromwasserstoff das gesuchte partiell mesylierte Derivat. Die Versuche zur vollständigen Mesylierung des ω -Oxy-phloracetophenons [8] waren — wie beim Fisetol — erfolglos. Die Analyse zeigte, daß ein neues partiell mesyliertes Derivat, das 2,4, ω -Trimesyl-6-oxyphloracetophenon entstand.





Wir setzen unsere Versuche zur Darstellung weiterer Fisetol- und ω -Oxy-phloracetophenonderivate fort.

Wir danken Fräulein ILONA BATTÁ für die Mikroanalysen und Herrn BÉLA BALOGH für die Ausführung einiger Versuche.

Beschreibung der Versuche

Herstellung von 2,4-Dimesyl- ω -acetylfisetol

2,0 g fein gepulvertes und im Vacuumexsiccator über P_2O_5 getrocknetes ω -Acetylfisetol wurden in 20 ml abs. Pyridin gelöst und auf -5° gekühlt. Unter Schütteln wurden 2,29 g (2 Mol \cdot 5%) Mesylchlorid zugegeben. Der paraffinierte Kolben wurde 50 Stunden im Eisschrank aufbewahrt und der Inhalt in 60 ml Eiswasser gegossen. Im Eisschrank erstarrten die braunen öligen Tropfen im Laufe eines Tages. Mit wenig kaltem Wasser gewaschen und getrocknet erhielt man 3,1 g (88,9%) Substanz, Schmp. $106-108^\circ$. Zweimal aus Alkohol umkristallisiert steigt der Schmelzpunkt auf 111° . Farblose Prismen.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{S}_2$ (366,37) Ber. C 39,34; H 3,85; S 17,50. Gef.: C 39,70; H 3,73; S 17,47%.

Herstellung von 2,4-Dimesylfisetol

2,0 g fein gepulvertes 2,4-Dimesyl- ω -acetylfisetol wurden in 25 ml 20%iger Salzsäure unter Rückfluß gekocht. Innerhalb 8–10 Minuten ging die Substanz in Lösung. Nach einer Minute weiteren Kochens zeigte sich eine Trübung. Das Kochen wurde unterbrochen, die Lösung in einen Erlenmeyer-Kolben übergossen und abkühlen gelassen. Nach einem Tag schieden weiße nadelförmige Kristalle des 2,4-Dimesylfisetols neben wenig gelber amorpher Substanz aus. Sie wurden filtriert, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Gewicht: 1,45 g (81,9%) Schmp. $89-91^\circ$ C. Aus Alkohol umkristallisiert: weisse Nadeln. Gewicht: 1,11 g. Schmp.: $92,5-93^\circ$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{S}_2$ (324,34) Ber. S 19,77. Gef.: S 19,92, 20,16%.

Herstellung von 2,4,6-Trimesyl- ω -methoxy-phloracetophenon

22,0 g im Trockenschrank bei 110° getrocknetes und fein gepulvertes ω -Methoxyphloracetophenon wurden in 220 ml abs. Pyridin gelöst und 38,06 g Mesylchlorid (3,0 Mol) bei -5°

unter fortwährendem Schütteln zugetropft. Nach 50stündigem Stehen des paraffinierten Kolbens im Eisschrank wurde der Inhalt in 600 ml Eiswasser gegossen. Nach 2 Tagen erstarrte die Substanz im Eisschrank. Die gelbe Substanz wurde filtriert, mit wenig kaltem Wasser gewaschen, und in ventilliertem Luftschrank bei 80° getrocknet. Gewicht: 41,1 g (85,6%), Schmp. 115—116°. Aus Essigsäure umkristallisiert: Gewicht: 27,8 g, Schmp.: 121,5—122°. Die Substanz hat lebhaft gelbe Farbe. Aus der Mutterlauge erhielten wir weitere 7,6 g der Substanz.

$C_{12}H_{16}O_{11}S_3$ (432,45). Ber: CH_3O 7,175; S 22,25. Gef. CH_3O 7,1; S 22,55%

Herstellung von 2,4,6-Trimesyl- ω -oxyphloracetophenon

1 g 2,4,6-Trimesyl- ω -methoxy-phloracetophenon wurde in 12 ml 54%igem Bromwasserstoff suspendiert. Die Suspension wurde unter Rückfluß am siedendem Wasserbad unter fortwährendem Schütteln erwärmt, bis sie vollständig im Lösung ging, die Ausscheidung der Kristalle jedoch noch nicht eintrat. (Annähernd 30—40 Minuten). In die fünffache Menge Wasser gegossen, erfolgte die Ausscheidung einer gelblich-weißen Substanz, welche bald kristallisierte. Filtriert, mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet wog sie 0,4 g (41,3%). Schmp. 134—136°. Aus Wasser umkristallisiert: weisse Nadeln. Gewicht: 0,37 g, Schmp. 140°.

$C_{11}H_{14}O_{11}S_3$ (418,42) Ber. Mesylzahl: 3; S 22,99%. Gef. Mesylzahl: 3,15; S 24,10%.

Mesylierung von ω -Oxyphloracetophenon

0,5 g 24 Stunden im Vacuumexsiccator über P_2O_5 getrocknetes und fein gepulvertes ω -Oxyphloracetophenon wurden in 5 ml abs. Pyridin gelöst und bei (—3) — (—5)° unter fortwährendem Schütteln 1,261 g (4 Mol) Mesylchlorid zugetropft. Nach 50stündiger Aufbewahrung des paraffinierten Kolbens im Eisschrank wurde der Inhalt in 25 ml Eiswasser gegossen. Es erfolgte die Ausscheidung einer rotbraunen klebrigen Substanz, welche nach einem Tag erstarrte. Filtriert, mit kaltem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet wurde 1,035 g einer fahlbraunen Substanz erhalten. Schmp. 126—130°. Zweimal aus Wasser-Acetongemisch 1:2 umkristallisiert und geklärt entstehen kremfarbene Kristalle. Gewicht: 0,453 g, Schmp.: 143—144°. Nach der Analyse ist es eine Trimesylverbindung.

$C_{11}H_{11}O_{11}S_3$ (418,42). Ber. S 22,99. Gef. S 22,88; 23,26%.

Vermischt mit der durch Demethylierung aus 2,4,6-Trimesyl- ω -methoxy-phloracetophenon erhaltenen Substanz zeigte sich eine starke Gefrierpunktniedrigung. Dies beweist, in Übereinstimmung mit unseren bei der Acetylierung des ω -Oxyphloracetophenon gewonnenen Erfahrungen, daß die Substanz die drei Mesylgruppen an anderen Stellen, wahrscheinlich in 2,4,4- ω -Lage enthält.

ZUSAMMENFASSUNG

Es gelang uns aus ω -Acetylfisetol das 2,4-Dimesyl- ω -acetylfisetol, aus ω -Methoxyphloracetophenon das 2,4,6-Trimesyl- ω -methoxy-phloracetophenon herzustellen. Die Hydrolyse der letzten Verbindungen führte zu 2,4-Dimesylfisetol und 2,4,6-Trimesyl- ω -oxyphloracetophenon, die eine freie Hydroxylgruppe in ω -Stellung haben.

LITERATUR

1. G. ZEMPLÉN, L. MESTER und L. PALLOS: Magyar Tud. Akad. Kém. Tud. Oszt. Közl. **6**, 309 (1955).
2. T. B. JOHNSON, I. B. DOUGLASS: J. Am. Chem. Soc. **61**, 2548 (1939).
3. B. HELFERICH, P. PAPALAMBROU: Ann. **551**, 235 (1942).
4. J. LADIK, J. SCHAWARTZ: Acta Chim. Hung. **3**, 305 (1953).
5. J. LADIK, J. SCHAWARTZ: Acta Chim. Hung. **5**, 299 (1955).
6. E. H. CHARLESWORTH, J. J. CHAVAN, R. ROBINSON: J. Chem. Soc. **135**, 372 (1953).
7. W. K. SLATER, H. STEPHEN: J. Chem. Soc. **117**, 316 (1920).
8. J. J. CHAVAN, R. ROBINSON: J. Chem. Soc. **135**, 368 (1933).

THE PARTIAL ACYLATION OF FISETOL AND ω -OXYPHLORACETOPHENONE, II.

Mesylation

G. ZEMPLÉN, L. MESTER and L. PALLOS

(Institute of Organic Chemistry, Technical University, Budapest)

Received May 22, 1956

Summary

The authors succeeded in preparing 2,4-dimesyl- ω -acetyl fisetol from ω -acetyl fisetol and 2,4,6-trimesyl- ω -methoxy phloracetophenone, respectively, from ω -methoxy phloracetophenone. The hydrolysis of the latter compounds afforded 2,4-dimesyl-fisetol and 2,4,6-trimesyl- ω -oxy-phloracetophenone, both of which have a free hydroxyl group in ω -position.

ЧАСТИЧНОЕ АЦИЛИРОВАНИЕ ФИЗЕТОЛА И ω -ОКСИФЛОРАЦЕТОФЕНОНА, II.

Мезилирование

Г. ЗЕМПЛЕН, Л. МЕШТЕР и Л. ПАЛЛОШ

(Институт органической химии Технического Университета, г. Будапешт)

Поступило 22. мая 1956 г.

Резюме

Авторам удалось получить из ω -ацетилфизетола 2,4-димезил- ω -ацетилфизетол, а из ω -метокси-флорацетофенона 2, 4, 6-тримезил- ω -метокси-флорацетофенон. В процессе гидролиза последних соединений образуются 2,4-димезилфизетол и 2,4,6-тримезил- ω -оксифлорацето-фенон, которые в положении ω содержат свободную гидроксильную группировку.

Dr. László MESTER }
László PALLOS } Budapest, XI. Gellért tér 4.

UNTERSUCHUNGEN DER AROMATISCHEN ALDEHYDE DER BENZALDEHYDREIHE

PAPIERCHROMATOGRAPHIE UND DER EINFLUSS DER SUBSTITUTION AUF DIE R_F -WERTE

(KURZE MITTEILUNG)

F. HORÁK und J. KALAMÁR

(Abteilung für Heilstoffe der Slowakischen Technischen Hochschule, Bratislava)

Eingegangen am 15. Juni 1956*

Mit Hilfe der Papierchromatographie wurden aromatische Aldehyde getrennt, identifiziert und auf Gehalt an Begleitstoffen geprüft, die als Nebenprodukte der biologischen und synthetischen Erzeugnisse, z. B. als Zwischenprodukte der pharmazeutischen Herstellung vorkommen. Es wurde der Einfluß der Substitution und der Lagerung der Isomere auf R_F -Werte untersucht. Es wurden im Einklang mit den Beobachtungen von BATE-SMITH und WESTALL [1] Zusammenhänge festgestellt, die für phenolische Stoffe bei der Verwendung einer schwach polaren flüssigen Phase gültig sind. Die festgestellten Regeln wurden mit verschiedenen, bei der chromatographischen Untersuchung beobachteten Ergebnissen ergänzt.

Die entwickelten Gesetzmäßigkeiten kann man folgendermaßen zusammenfassen :

1. Der R_F -Wert sinkt mit der zunehmenden Zahl der Oxygruppen.
2. Die Methylierung der Oxygruppe ruft eine Herabsetzung des R_F -Wertes hervor, die mit der Verlängerung der Seitenkette auffallender wird.
3. Der methylenätherische Fünfgliederring setzt, im Vergleich zu zwei Methoxygruppen, den R_F -Wert herab.
4. Verschieden gelagerte Isomere unterscheiden sich durch ihre R_F -Werte in der Reihenfolge p-, m-, o-.

Beschreibung der Versuche

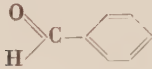
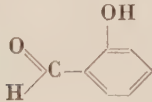
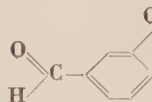
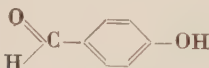
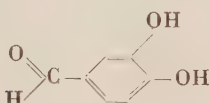
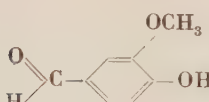
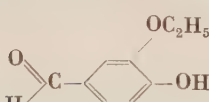
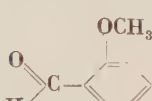
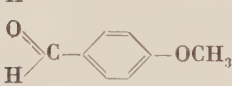
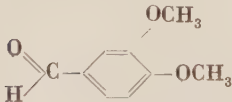
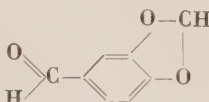
Zur Entwicklung wurde ein Gemisch von Petroläther-Methanol-Wasser im Verhältnis 20 : 10 : 10 benützt. Durch Zugabe einer weiteren, in polarer Hinsicht zwischen Petroläther und Methanol liegenden Komponente erhöhte sich im allgemeinen der R_F -Wert.

Zum Nachweis wurde 2,4-Dinitrophenylhydrazin (eine gesättigte Lösung in 2n Salzsäure, mit Wasser im Verhältnis 1 : 5 verdünnt) benützt. Aus der Verfärbung einiger Flecke kann man auf die Anwesenheit eines gewissen Aldehyds urteilen, was mit der ungleichen Verfärbung des entstandenen Dinitrophenylhydrazons zusammenhängt [2] (siehe Tabelle). Zur Unterscheidung der Verbindungen mit freier Phenolgruppe wurde als Reagens ein Gemisch von 0,5% FeCl_3 -Lösung und 0,5% $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung im Verhältnis 1 : 1 benützt [3]. Oxyderivate geben eine blaue Farbe, mit Ausnahme des m-Oxybenzaldehyds, der keine Farbe zeigt. Aromatische Aldehyde können auch mit Hilfe ultraviolettes Lichtes als dunkle Flecke auf blauvioletterem Hintergrund festgestellt werden.

* Vorgelegt von L. VARGHA am 18. Oktober 1957

Durch ansteigende Papierchromatographie wurden die in der Tabelle zusammengefaßten aromatischen Aldehyde getrennt.

Tabelle

Nr.	Konstitution	Verbindung	R _F -Wert	Farbe mit 2,4-Dinitrophenylhydrazon
1.		Benzaldehyd	—	gelb
2.		2-Oxybenzaldehyd	—	orange
3.		3-Oxybenzaldehyd	0,06	orange
4.		4-Oxybenzaldehyd	0,01	braun
5.		3,4-Dioxybenzaldehyd	0,00	rot
6.		3-Methoxy,4-oxybenzaldehyd	0,12	rot-orange
7.		3-Äthoxy,4-oxybenzaldehyd	0,48	rot-orange
8.		2-Methoxybenzaldehyd	0,94	orange
9.		4-Methoxybenzaldehyd	0,90	orange
10.		3,4-Dimethoxybenzaldehyd	0,67	orange
11.		3,4-Methylenedioxybenzaldehyd	0,85	orange

Die in der Tabelle angeführten Aldehyde können mit Hilfe eindimensionaler Chromatographie getrennt werden. Beim Trennen des Protocatechualdehyds vom p-Oxybenzaldehyd muß man die Frontlinie abfließen lassen. Benzaldehyd und Salicylaldehyd gingen mit der Frontlinie verschwommen mit.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Papierchromatographie können verschiedene substituierte aromatische Aldehyde getrennt werden. Es wurden Regeln für den Einfluß der Substitution aromatischer Aldehyde auf die R_F -Werte entwickelt.

LITERATUR

1. E. C. BATE—SMITH, R. G. WESTALL: *Biochim. et biophys. Acta* **4**, 427 (1950).
2. D. JOHNSON: *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 2720 (1953).
3. G. M. MARTON, R. S. EVANS, J. A. F. GARDNER: *Nature* **170**, 249 (1952).

Dr. F. HORÁK }
J. KALAMÁR } Slovenská Vysoká Škola Technická, Bratislava, ČSR

ON SOME PROPERTIES OF COPPER AND SILVER FORMATES*

F. KŐRÖSY

(Institute for Physical Chemistry, Technical University, Budapest)

Received June 18, 1956**.

Some years ago we [1] solved the old but always recurring problem [2] of volatile organic copper compounds, respectively, of copper carbonyl, by finding that the cupric compounds of fatty acids yield volatile cuprous compounds on heating, which, in turn, decompose easily and give rise to the often described mirrors of metallic copper [3]. We also examined the properties of silver salts of fatty acids and studied the decomposition of the formate [1]. Since then some interesting work has been done in different laboratories on related subjects and it seems not out of place to correlate their results with ours and try to gain more detailed insight into the structure and reaction of these compounds.

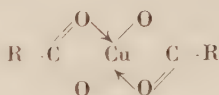
AMIEL, DIXMIER, PLOQUIN and VERGNEAU [4] have studied the paramagnetism of the fatty acid salts of copper and nickel and found that the paramagnetism of the copper salts is by 20—30% less than would be expected on the basis of the paramagnetic momentum of the cupric ion. No such discrepancy was observed with the nickel salts. Is this not an indication of the fact that the valency electron which makes the difference between the divalent paramagnetic cupric ion and the monovalent diamagnetic cuprous ion is somewhat nearer to the copper ion in these cupric salts than in the ordinary ones? The cuprous state may be preformed to some extent and the ready formation of the cuprous salts from the cupri-alkanates would be more easy to understand.

The very intensive blue colour of anhydrous cupric formate also points to this direction. Cupric ion is blue only in its tetracoordinated compounds and the depth of its blue colour increases with the rise of the complex stability of these compounds. Now, the tetra- and dihydrates of cupric formate are less intensively blue than the anhydrous salt: there remains nothing else to provide complex formation than the formate anions themselves. This means already a sharing of electrons between anion and cupric ion and could account for the

* Part of a lecture held November, 1955 at the 2nd Congress of Hungarian Chemists, Budapest.

** Presented June 14, 1957 by J. PROSZT.

decreased paramagnetism according to the tentative formulation of AMIEL, PLOQUIN and DIXMIER [4c] :



as well as for the colour and the ready formation of cuprous salts. The fact that the corresponding nickel and cupric oxalate salts show no paramagnetic anomaly is in good accordance with the fact that neither of them show any tendency to yield monovalent salts on heating.

It would be interesting to determine the crystal structure of anhydrous cupric formate to see how atomic distances are affected by this complex formation. KIRIJAMA, IBAMOTO and MATSUO [5] only determined the structure of the tetrahydrate but already here they found each copper ion to be surrounded by four oxygen atoms and four different formate ions, further on by two molecules of water at a greater distance. It would be interesting to know the lattice structure of cuprous formate and silver formate as well because it may give us on one hand the reason why these compounds sublime at a relatively low temperature, and, on the other, why they disproportionate under the action of acids to yield free metal and formates of higher valency.

This latter reaction was described by ANGEL [5] and by us [1] for cuprous formate. The analogous reaction of silver formate has not yet been described, though, SZABÓ [6] found that a higher oxide of silver was formed when carbon monoxide reacted with an aqueous suspension of silver oxide and so did CSÁNYI and SOLYMOSSI [7], after shaking the silver oxide suspension with dilute formic acid. It is out of question that carbon monoxide or formic acid could act as oxidants: the only possible explanation is that the formate of monovalent silver disproportionates in analogy to the cuprous compound.

Examining the thermal decomposition of metal formates KORMIENKO [8] has found that the solid residue remaining after the decomposition of cupric formate contains some oxide. This would explain the slight deficiency of oxygen, in our quantitative determination of the volatile reaction products [l.b.c.]. The fact that KORMIENKO as well as BÉCUE [9] failed to detect formic acid as primary decomposition product, and found, instead, carbon dioxide and hydrogen, is probably due to their working at temperatures higher than that in our experiments and to not removing the reaction products from the reaction zone by a stream of inert gases.

SUMMARY

It is pointed out that the abnormally low paramagnetic momentum of cupric alkanates and their deep blue colour may be ascribed to a dative bond between carbonyl oxygen and the cupric ion, bringing the latter into an intermediate state between the cupric and cuprous form and accounting for their easy decomposition in cuprous salts. The crystal structure is discussed. The analogy between the H^+ -catalysed disproportionation of cuprous formate and the formation of higher silver oxides from silver oxide and formic acid is discussed.

LITERATURE

1. a. F. KÖRÖSY : *Nature* **160**, 21 (1947).
 b. A. KELLER, F. KÖRÖSY : *Nature* **162**, 580 (1948).
 c. A. KELLER, F. KÖRÖSY : *Magyar Technika.* **3** 127 (1948).
2. a. B. ORMONT : *Acta Physicochem. USSR.* **21**, 409, 413, (1946).
 b. D. A. ПОСПЕХОВ : *Ж. Прикл. хим. (J. Applied Chem.)* **19**, 848 (1946).
 c. P. L. ROBINSON, K. R. STAINTHORPE : *Nature* **153**, 24, 593 (1944).
 c. P. L. ROBINSON, K. R. STAINTHORPE : *Nature* **153**, 24, 593 (1944).
3. a. E. CRIVELLI : *Chimia* **7**, 284 (1952).
 b. see literature references in 1. a., b. and c.
4. a. J. AMIEL : *C. r.* **207**, 1097 (1938).
 b. CHR. VERGNEAU : *C. r.* **233**, 164 (1951).
 c. J. AMIEL, J. PLOQUIN, J. A. DIXMIER : *C. r.* **232**, 2097 (1951).
 d. J. PLOQUIN, CHR. VERGNEAU : *C. r.* **232**, 2439 (1951).
5. ANGEL : *J. Chem. Soc. London* **89**, 345 (1906).
6. Z. SZABÓ : *Z. anorg. Chem.* **252**, 201 (1944).
7. L. CSÁNYI, F. SOLYMOSSI : *Magy. Kém. Foly.* **59**, 333 (1953).
8. V. P. KORMIENKO : *Український хим. журн. (Ucrainian J. Chem.)* **18**, 579 (1952).
9. C. BÉCUE : *Bull. Soc. Chim. France* **1950**, 564.

ÜBER EINIGE EIGENSCHAFTEN DER KUPFER- UND SILBERFORMIATE

F. KÖRÖSY

(Institut für physikalische Chemie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 18. Juni, 1956.

Zusammenfassung

Es wird darauf hingewiesen, daß das zu niedrige magnetische Moment und die tiefblaue Farbe der Kuprialkanate mit einer dativen Bindung zwischen Karbonylsauerstoff und Kupfer erklärbar ist, wodurch das Kupfer in einen Zwischenzustand zwischen Kupri- und Kupro-Ion käme. Dadurch wäre der leichte Übergang dieser Verbindungen in die entsprechenden Kuprosalze verständlich. Die Krystallstruktur wird diskutiert. Die H^- -katalysierte Disproportionierung von Kuproformiat und die Entstehung höherer Silberoxyde aus Silberoxyd und Ameisensäure werden in Analogie gebracht.

О НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ МУРАВЬИНОКИСЛЫХ МЕДИ И СЕРЕБРА

Ф. КЭРЭШИ

(Институт физической химии Политехнического университета, г. Будапешт)

Поступило 18 июня 1956 г.

Резюме

По мнению автора оказывается связь между следующими свойствами муравьинокислой меди (2) : неожиданно низкий парамагнитный момент, глубоко синий свет и, что легко разлагается на соответствующие соли меди (1). Все эти свойства можно было бы объяснены, если предположить, что существует дативная связь между ионом меди (2) и между кислородом группы карбонила, и вследствие этого, медь находилась бы в переходном состоянии между меди (2) и меди (1). Автором рассуждаются и кристаллоструктурные вопросы. Оказывается аналогия между диспропорционированием формата меди (1), катализированным ионом H^- и между образованием более высоких окисей серебра из окиса серебра и из муравьиной кислоты.

Dr. Ferenc KÖRÖSY, Carmel, Ein Gedi str. 4, Haifa, Israel

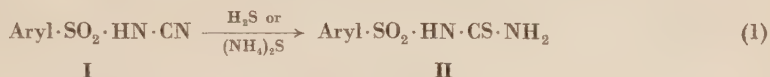
ADDITION OF HYDROGEN SULPHIDE TO THE NITRILE GROUP OF ARYLSULPHONYLCYANAMIDES BY MEANS OF THIOSULPHURIC ACID*

Z. FÖLDI, T. FÖLDI and A. FÖLDI

(Authors' laboratory, Budapest)

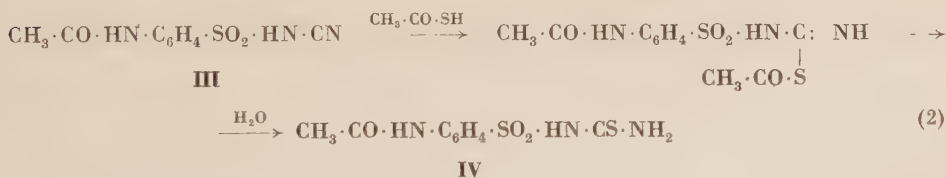
Received June 25, 1956

It is well-known that hydrogen sulphide may be added to the triple bond of the nitrile group to form a thiocarbonamide ($-\text{CS}\cdot\text{NH}_2$) group; this reaction is of particular industrial interest when applied to arylsulphonylcyanamides to obtain arylsulphonyl-thioureas, *e.g.* p-acetylamino- or p-amino-benzenesulphonyl-thiourea, prepared previously by other methods [1].



Such an addition can be achieved in aqueous medium by means of hydrogen sulphide [2] or by ammonium sulphide [2, 3] at temperatures of 100 to 120°, *viz.* under pressure in closed reactors.

The addition can also be brought about, however, at or below room temperature and at atmospheric pressure by means of acetic thiolacid [4] in acetic acid medium according to the reaction scheme:

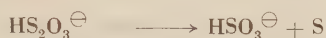


In reactions both (1) and (2) arylsulphonylcyanamide is used in the form of a salt, as *e.g.* of the calcium salt.

Some years ago we found a novel route to add hydrogen sulphide to the nitrile group of arylsulphonylcyanamides [5]. This paper reports on this route which consists in the addition of free thiosulphuric acid to the nitrile group followed by a rapid hydrolysis of the intermediate (non-isolated) iso-thiourea ester according to the scheme:

* Presented November, 1955 at the 2nd Congress of Hungarian Chemists, Budapest.

As to the other partner in the new reaction, the free thiosulphuric acid exists — as is well known — only in diluted aqueous solutions and at low temperatures. On hand of potentiometric measurements reported recently [9], the $\text{HS}_2\text{O}_3^\ominus$ ion is a slightly stronger acid than is the bisulphate ion HSO_4^\ominus . The $\text{HS}_2\text{O}_3^\ominus$ anion is well known to decompose rapidly according to the scheme

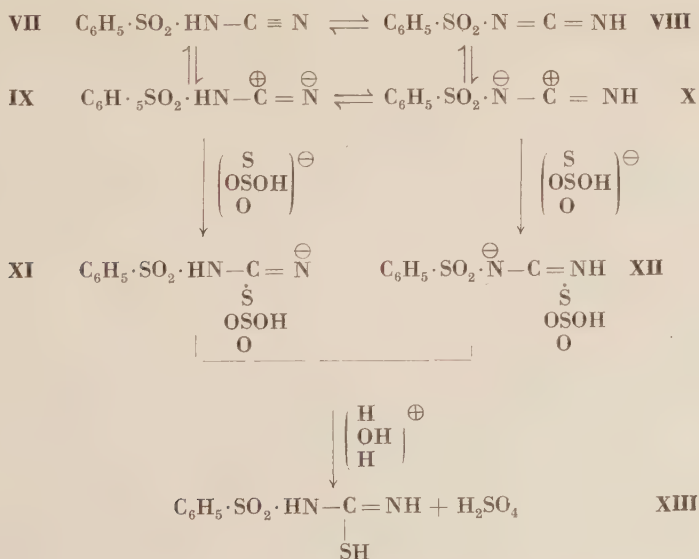


With this rapid decomposition the much slower addition to the nitrile group can not successfully compete. We have found that this undesirable decomposition can be, however, *completely* suppressed by the presence of adequate amounts of sulphurous acid.

In discussing the probable mechanism of the new reaction it must be borne in mind that arylsulphonyl-cyanamides *e. g.* benzenesulphonyl-cyanamide (VII) may have the prototropic form of the carbodiimide structure (VIII), as well, (like the parent cyanamide molecule may be represented as a resonance hybriide, to which the carbodiimide structure contributes significantly :



In both tautomeride (VII and VIII) the SO_2 group exerts an enhanced permanent polarisation, as represented by IX and X. The proposed mechanism is a nucleophylic addition in which the anion of the thiosulphuric acid leads the attack (yielding anion XI or XII), seconded by the hydroxonium ion which brings about proton addition followed by hydrolysis.



Experimental

Materials

Calcium acetyl-sulphanilyl-cyanamide was prepared according to reference [2], purified however, by repeated extractions with hot methanol until free from chloride ion.

($C_9H_8O_3N_3S$)₂Ca; Calculated: Ca 7,76; N 16,28. Found: Ca 7,81; N 16,05%.

The calcium salt, thus purified, gave with hot water a clear solution which when cold exhibited a pH of about 6,5.

Sulphanilyl-cyanamide (V) was prepared according to reference [6]. It crystallizes from a warm solution of its sodium salt, on addition of concentrated hydrochloric acid, in the pH range of 2,0—3,5 as lustrous flakes.

Sulphanilyl-thiourea (VI)

a) Sodium thiosulphate (0,5 g, i.e. 2,02 millimol), sulphanilyl-cyanamide (V) (m. p. 295°; 0,4 g, i.e. 2,03 millimol) and water (4 ml) were kept in a sealed tube in a water bath of about 80°. In 5 to 8 minutes a nearly complete solution took place, followed by a rapid crystallisation to a white pulp. After heating for about two hours, the tube was cooled, opened (no pressure was detectable), the crystals collected, washed with water and dried. The yields ranged in repeated runs between 0,37—0,39 g (79—83% crude). M.p. 169—170° (decomp.). The mother liquors had a pH of about 4.

This product could be purified by dissolving it in small amounts of hot concentrated ammonia. On chilling, the solution nearly solidified to a thick pulp of radial needles consisting of the so far unknown ammonium salt of VI. M.p. 193° (brisk effervescence).

$C_7H_9O_2N_3S_2 \cdot NH_3$ Calculated: N 22,58. Found: N 21,80%.

For identification, 250 mg of the ammonium salt were stirred with water (1 ml) and chloro-acetone (0,18 ml). The crystals gradually dissolved and an oil appeared which slowly crystallized. After stirring for some hours, it was filtered by suction, washed with water and dried to constant weight. Yield 275 mg of crude sulpha-4-methyl-thiazole with m.p. 237—238°. This product, washed with ethanol (0,5 ml) yielded 270 mg (i.e. 99%) of a snow-white product with m.p. 238—239°. No depression was observed when determining the m. p. of a mixture with an authentic sample of sulpha-4-methyl-thiazole.

b) 0,4 g of V were dissolved in 0,5 N NaOH (4 ml), then sodium thiosulphate (0,55 g) added and SO₂ introduced. In a few minutes crystallization set in and the pH became about 1. Next day the crystals were collected, washed and dried. Yield 0,405 g of VI; m.p. 167—168° (decomp.).

Acetyl-sulphanilyl-thiourea (IV)

a) To an aqueous solution of sodium thio-sulphate (2,5 g: 1 centimole), 5 N H₂SO₄ (4 ml) was added. On standing for some hours the precipitated elementary sulphur aggregated and was eliminated by filtration. The resulting filtrate (A) was mixed with an aqueous solution of acetyl-sulphanilyl-cyanamide (III) prepared as follows. The calcium salt (1,3 g, i.e. 0,252 centimole) of (III) was dissolved in warm water (9 ml), cooled and mixed with 5 N H₂SO₄ (1 ml). After standing for a while the precipitated calcium sulphate was filtered and the filtrate (pH 2) mixed with A. In about 30 minutes the crystals of (IV) appeared in abundance. Allowed to stand for 24 hours, the snow-white crystals were isolated. Yield 1,02 g. M.p. 200° (decomp.). The mother liquors yielded, on further standing for 72 hours, a second crop (0,73 g) of (IV) with m.p. 200—202°. Total yield 84%.

$C_9H_{11}O_3N_3S$; Calculated: N 15,35. Found: N 15,20%.

(IV) gave, when boiled with ammoniacal lead acetate solution, a strong lead mirror (PbS), characteristic of the thioureido group.

b) Sodium thiosulphate (0,55 g) was dissolved in water (4 ml) and SO₂ led in for a while. The solution (its pH being about 1—2) became pale canary-yellow. Allowed to stand overnight, the solution remained clear and pale yellow (solution A).

Calcium acetyl-sulphanilyl-cyanamide (0,52 g) was dissolved in warm water (4 ml), then cooled and SO₂ led in for a while (pH = 1). Allowed to stand overnight, the solution remained clear and colourless (solution B).

Solutions A and B were mixed and allowed to stand 24 hours. The crystals collected weighed 0,59 g; m.p. 196—198°. Analysis showed them to contain 20% of CaSO₄. Yield in (IV) is, hence, 86%.

c) The calcium salt (0,52 g) of (III) was treated with 0,5 N H_2SO_4 (4 ml) and the precipitated CaSO_4 filtered. On addition of potassium pyrosulphite (0,22 g) and then of sodium thiosulphate (0,55 g) the filtrate became yellow and in about 15 minutes crystallization set in. The originally strong acidity of the mixture changed within some hours to pH 4—5. It was readjusted by addition of 5 N H_2SO_4 (0,4 ml) to pH 2. After standing for 24 hours the acidity changed to pH 3. The mixture was allowed to stand for a week, the crystals collected. Yield 0,47 g of (IV); m. p. 197—198° (decomp.).

For identification, 273 mg of (IV) were mixed with 2 N NaCO_3 (0,5 ml); a thick white crystal pulp of the sodium salt of (IV) resulted. On admixture of chloro-acetone (0,1 ml) and water (0,25 ml) and on stirring, the pulp became thin and a new crystallization (acetyl-sulphamethylthiazole) began. Allowed to stand for 48 hours, the snow-white crystals were collected and dried at 100°. Yield 302 mg of acetyl-sulpha-4-methylthiazole, i.e. 97%. M.p. 254°.

SUMMARY

A new reaction is described, in the course of which an addition of free thiosulphuric acid to the CN group of arylsulphonyl cyanamides takes place, and arylsulphonyl thioureas form in fair yields. The known decomposition of thiosulphuric acid into sulphurous acid and elementary sulphur could be completely suppressed by the addition of sulphurous acid to the reaction mixture.

The properties of acetyl-sulphanilyl and sulphanilyl-cyanamide are discussed and a reaction mechanism is proposed for the new reaction.

LITERATURE

1. Z. FÖLDI, A. GERECS, I. DEMJÉN and R. KÖNIG: U. S. Patent 2,332,906.
2. L. C. LEITCH, B. E. BAKER and L. BRICKMAN: Canad. J. Research **23**, 151 (1945).
3. Z. FÖLDI, T. FÖLDI and A. FÖLDI: Hung. Patent 142 034.
4. C. I. O. S. reports: No. XXV—54, page 18.
5. Z. FÖLDI, T. FÖLDI and A. FÖLDI: Hung. Patent 142 117.
6. P. S. WINNECK, G. W. ANDERSON, H. W. MARSON, H. E. FAITH and R. O. ROBLIN: J. Am. Chem. Soc. **64**, 1682 (1942).
7. W. MADELUNG and E. KERN: Annalen **427**, 1—26.
8. F. KÜRZER and J. R. POWEL: J. Chem. Soc. **1953**, 1499.
9. F. M. PAGE: J. Chem. Soc. **1953**, 1719.

ANLAGERUNG VON SCHWEFELWASSERSTOFF AN DIE NITRILGRUPPE VON ARYLSULFONYLCYANAMIDEN MITTELS THIOSCHWEFELSÄURE

Z. FÖLDI, T. FÖLDI und A. FÖLDI

(Privatlaboratorium des einen der Verfasser, Z. F., Budapest)

Eingegangen am 25. Juni 1956

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird über eine neue Reaktion berichtet, in welcher sich freie Thioschwefelsäure an die CN Gruppe von Arylsulfonylcyanamiden addiert, unter Entstehung von Arylsulfonylthiocarbamiden in ausgezeichneten Ausbeuten. Die bekannte Zersetzung der Thioschwefelsäure in Schwefligsäure und elementares Schwefel konnte durch Verwendung von an Anfangs zuge-setzten Mengen von Schwefligsäure vollkommen zurückgedrängt werden.

Es werden die Eigenschaften von Acetylsulphanilyl- und Sulphanilyl-cyanamid besprochen und ein Reaktionsmechanismus für die neue Reaktion vorgeschlagen.

ПРИСОЕДИНЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА К НИТРИЛЬНОЙ ГРУППИРОВКЕ АРИЛ-СУЛЬФОНИЛЦИАНАМИДОВ, С ПОМОЩЬЮ ТИОСУЛЬФОКИСЛОТЫ

З. ФЕЛЬДИ, Т. ФЕЛЬДИ и А. ФЕЛЬДИ

(Частная лаборатория автора, г. Будапешт)

Поступило 25. июня 1956 г.

Резюме

Авторы приводят новую реакцию, в процессе которой к группировке CN арилсульфонилцианамидов присоединяется свободная тиосульфокислота и с очень хорошим выходом образуется арилсульфонилтиомочевина. Известное разложение тиосульфокислоты в сернистую кислоту и элементарную серу полностью устранимо таким образом, что в начале реакции прибавляют к системе сернистую кислоту.

Авторы обсуждают свойства ацетилсульфанилила и сульфанилил-цианамиды и приводят свои предположения на счет механизма новой реакции.

Dr. Zoltán FÖLDI

Tamás FÖLDI

András FÖLDI

} Budapest, II. Ábrányi Emil u. 10.

NEUERE ERGEBNISSE DER DERIVATIVEN THERMOGRAVIMETRIE

F. PAULIK und L. ERDEY

(Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität Budapest)

Eingegangen am 26. September 1956

Die Thermogravimetrie wird schon seit fast einem halben Jahrhundert zur Materialprüfung herangezogen. Die erhaltenen Ergebnisse sind meistens eindeutig und genau, es kann jedoch trotzdem öfters vorkommen, daß die Auswertung der Thermogramme ernsten Schwierigkeiten unterliegt.

In der untersuchten Substanz verlaufen nämlich während der thermischen Umwandlung mehrere Reaktionen oft eng nacheinander bei fast derselben Temperatur, weshalb der beobachtete Gewichtsverlust eigentlich aus zwei oder mehreren Reaktionen resultiert. Solche Kurvenstrecken können dann natürlich kaum gedeutet werden. Ein anderer Fehler der Thermowaage ist, daß sie bei großen Gewichtsverlust verursachenden Reaktionen die mit geringer Gewichtsänderung ablaufenden Vorgänge nicht genügend scharf registriert. Es wurde deshalb schon vielfach versucht, ein Verfahren auszuarbeiten, das diese Schwierigkeiten beseitigt [1, 2, 3, 4]. Dieses Ziel führte auch uns bei der Ausarbeitung des Verfahrens der derivativen Thermogravimetrie. Über das Prinzip und das Gerät dieses Verfahrens wurde schon früher berichtet [5, 6].

Die bisher ausgeführten Versuche bewiesen, daß wenn außer der Messung des Gewichtsverlustes auch die Geschwindigkeit des Gewichtsverlustes bestimmt wird, die erhaltene derivierte Kurve die Deutung des Thermogramms wesentlich erleichtert und im allgemeinen ein treues Bild über die in der Substanz verlaufenden thermischen Vorgänge liefert. Auf der derivierten Kurve (DTG) erscheinen die in der Substanz eng nacheinander verlaufenden Vorgänge deutlich separiert, während diese auf der thermogravimetrischen Kurve (TG) zusammenfließen.

Dies veranschaulichen gut die in Abb. 1/a dargestellten derivativen Thermogramme einiger künstlicher und natürlicher Hydrargillite. Die Kurvenserie zeigt, daß die Reinheit der Kristallstruktur der Proben voneinander wesentlich abweicht [6], worauf man aus den verschiedenen Größen der bei ungefähr 160 bzw. 430° erscheinenden Maxima folgern kann. Eine derart empfindliche Differenzierung könnte auf Grund der in Abb. 1/b dargestellten Thermogramme nicht unternommen werden. In den Abbildungen stellt Kurve I das Thermogramm eines istrischen Thermalquellenhydrargillits, Kurve II das Thermogramm

eines hochreinen Hydrargillits aus der Bauxitlagerung Fenyőfő, Kurve III das Thermogramm desselben aus Határvölgy dar. Kurve IV stammt von einem Laboratoriumspräparat, das durch Verdünnung von Natriumaluminatlaugen erzeugt

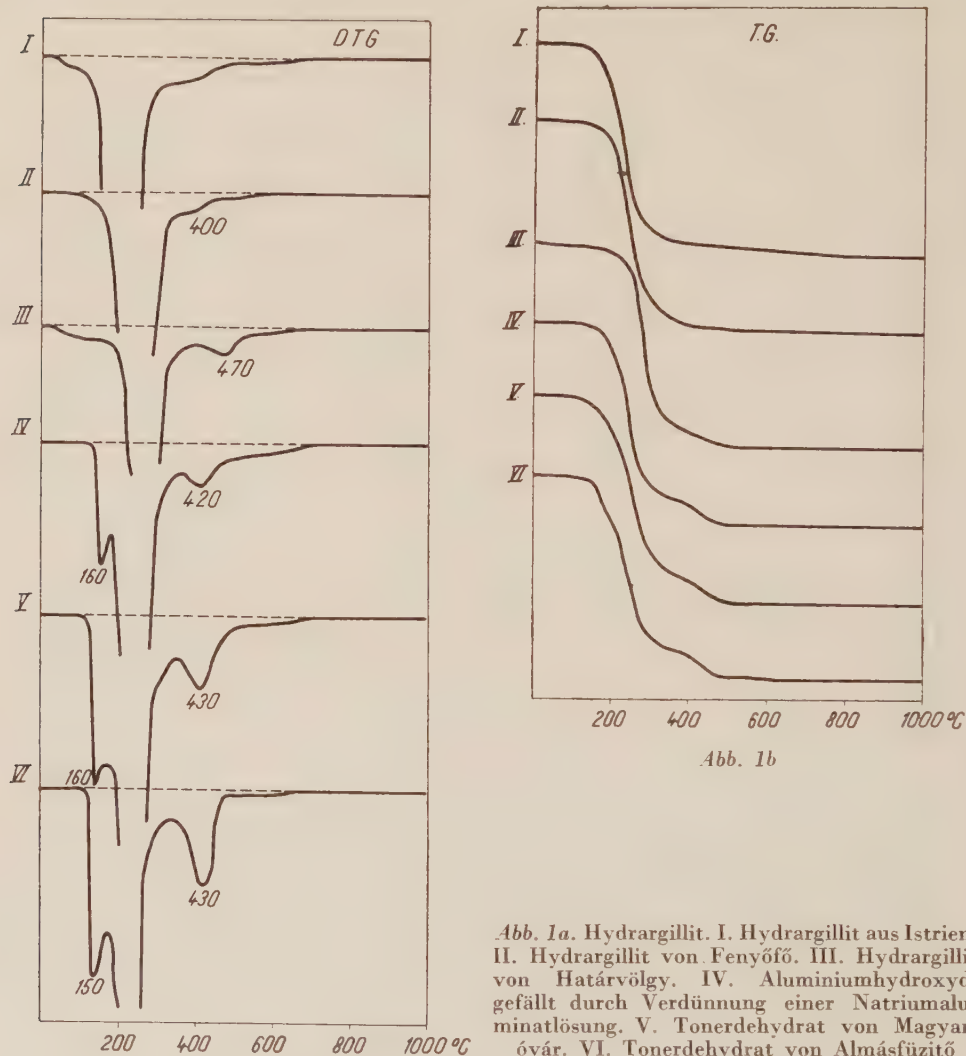


Abb. 1a. Hydrargillit. I. Hydrargillit aus Istrien. II. Hydrargillit von Fenyőfő. III. Hydrargillit von Határvölgy. IV. Aluminiumhydroxyd, gefällt durch Verdünnung einer Natriumaluminatlösung. V. Tonerdehydrat von Magyaróvár. VI. Tonerdehydrat von Almásfüzitő

wurde, während die Kurven V und VI das Verhalten von industriellen Tonerdehydraten aus den Werken von Magyaróvár bzw. Almásfüzitő zeigen.

Diese Proben zeigen gut, wie viel leichter und genauer die charakteristischen Temperaturen der Reaktionen auf den derivierten Kurven als auf den Grundkurven aufzufinden sind. Während auf Grund der thermogravimetrischen Untersuchungen die Vorgänge nur durch die Reaktionsbeginn- und Endtempe-

raturen charakterisierbar sind, geben die derivierten Kurven auch jene Temperatur an, bei welcher die Reaktion mit größter Geschwindigkeit vor sich geht. Diese letztere Temperatur ist für die Reaktion meistens charakteristischer als die ersten.

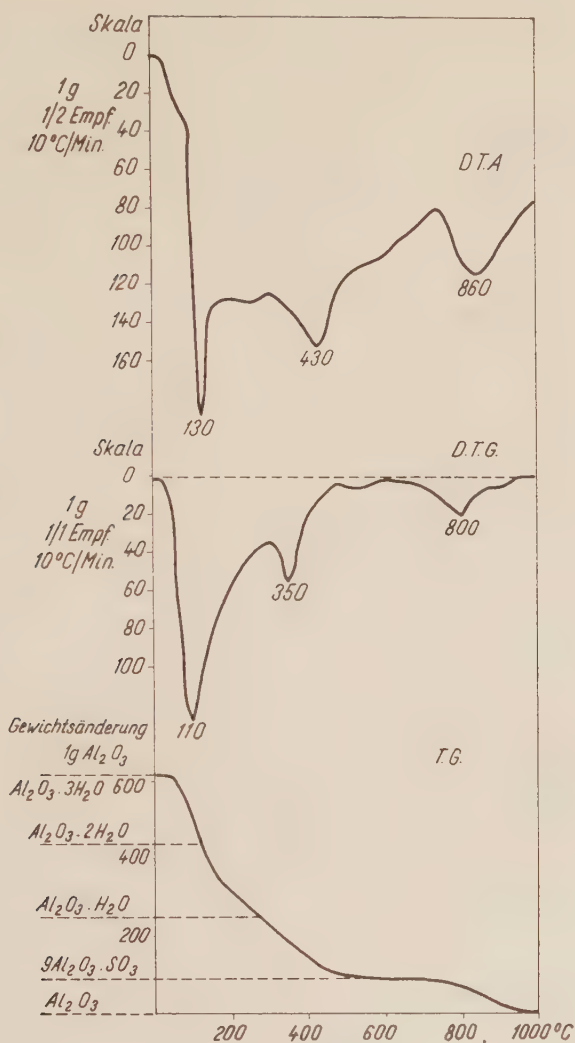


Abb. 2. Alucol pulvis

Als Beispiel des Erörterten diene das Thermogramm des Arzneimittels Alucol pulvis (Abb. 2). Aus der TG-Kurve ist es ersichtlich, daß das Gewicht des Präparats zwischen 20—500° mit veränderlicher Geschwindigkeit abnimmt. Die DTG-Kurve zeigt jedoch auch, daß dieser Gewichtsverlust bei 110 und 350°

am schnellsten ist. Aus diesen Temperaturen, weiterhin aus dem Ablauf der DTG-Kurve kann darauf gefolgert werden, daß das der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ entsprechende Präparat einen Teil des Wassers adsorptiv festhielt

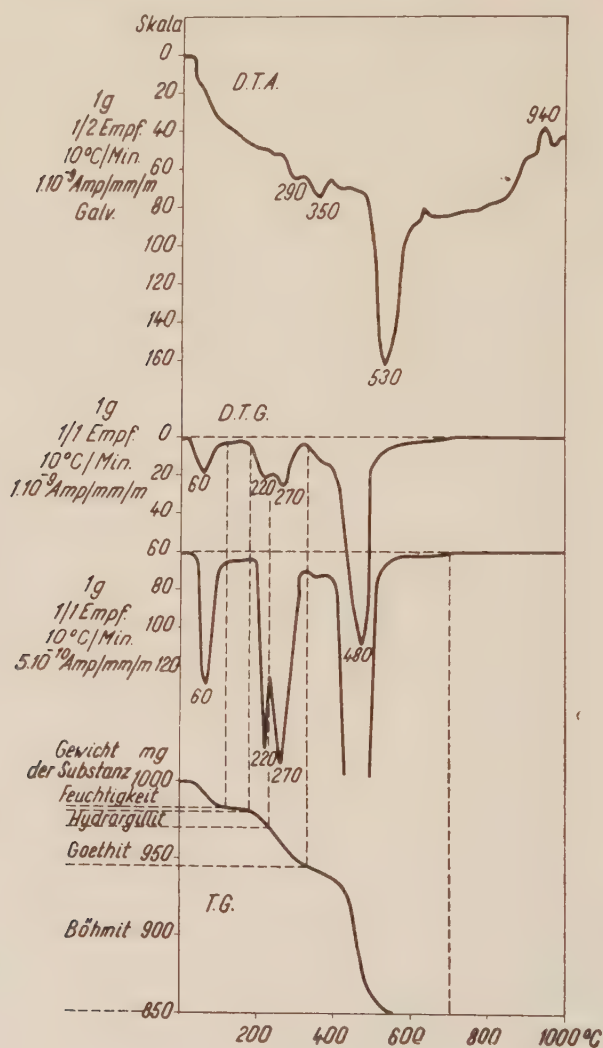


Abb. 3. Bauxit von Nyirád

(Maximum bei 110°), während die Strecke zwischen 150—300° die Anwesenheit von wenig Gelwasser verrät. Das Maximum bei 350° deutet gemäß unseren Erfahrungen [4] auf eine Böhmitkristallstruktur. Das Präparat enthält außerdem auch ein wenig Schwefeltrioxyd, das bei ungefähr 800° entweicht.

Ein weiterer Vorteil der derivativen Thermogravimetrie besteht darin, daß Vorgänge, die nur eine geringe Gewichtsveränderung verursachen, auch neben Reaktionen, die mit großem Gewichtsverlust verlaufen, genau und eingehend untersucht werden können. Bei der gewöhnlichen Thermogravimetrie wäre es zwecklos, um schwache Vorgänge besser studieren zu können, größere Einwaagen zu benützen; die dem mit geringem Gewichtsverlust verbundenen Vorgang entsprechende Stufe wäre zwar länger, das Verfahren jedoch durchaus nicht selektiver. Die obere Grenze der Einwaage ist außerdem durch die Waage und die Versuchsumstände sowieso beschränkt. Die Empfindlichkeit der derivativen thermogravimetrischen Messungen kann jedoch durch Änderung der Empfindlichkeit des Galvanometers auch mit Größenordnungen beliebig geändert werden, ohne daß dazu eine größere Einwaage nötig wäre.

Die auf Abb. 3 dargestellte DTG-Kurve eines Bauxits von Nyirád wurde zuerst mit geringerer Galvanometerempfindlichkeit aufgenommen, danach wurde die Empfindlichkeit des Galvanometers aufs fünffache der vorigen gesteigert und die Kurvenstrecken zwischen 20—420° und 490—1000° neuerdings ermittelt. Die große, die Böhmitzersetzung bedeutende Spitze wurde dabei außer Acht gelassen. Das zwischen 180 und 320° liegende Maximum von ziemlich unbestimmter Form wuchs bei der neuen Galvanometerempfindlichkeit entsprechend und zeigte deutlich, daß es eigentlich als Resultat zweier verschiedener Vorgänge, nämlich aus der Zersetzung des Hydrargillits und des Goethits, zustandekam.

Unsere Einrichtung registriert gleichzeitig das Maß der Bewegung der Waagenzunge und die Geschwindigkeit der Bewegung, demzufolge kann es nicht vorkommen, daß die entsprechenden Punkte der die zwei Änderungen darstellenden Kurven sich gegeneinander verschieben. Dies würde jedoch infolge der verschiedenen Versuchsumstände unvermeidbar eintreffen, falls neben der thermogravimetrischen Bestimmung die Messung der Gewichtsverlustgeschwindigkeit in einer anderen Einrichtung mit einer anderen Probe ausgeführt würde.

Man kann also die Reaktionsbeginn- und Reaktionsbeendigungstemperaturen auf die Gewichtskurve projizieren und so die entsprechenden Gewichte genau ermitteln. Diese Temperaturen sind nämlich auf der derivierten Kurve besser und genauer wahrnehmbar als auf der Gewichtskurve. Die derivierte Kurve ermöglicht also eine bessere quantitative Auswertung der TG-Kurve. Dies ist besonders dann von Bedeutung, wenn festzustellen ist, wie viel von dem Gewichtsverlust im Falle von zwei schnell nacheinander verlaufenden Vorgängen auf die einzelnen Reaktionen entfällt.

Ein solches Beispiel ist in Abb. 4 dargestellt, wo das Thermogramm des kristallinen Zinksulfats veranschaulicht ist. Die Kurve zeigt, daß die Substanz ihr Kristallwasser in zwei den Bindungskräften entsprechenden Stufen abgibt. 6 Mol H_2O sind nämlich zum Zink, 1 Mol H_2O zum Sulfat koordiniert [6]. Infolge der Wärmeeinwirkung schmilzt das $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ im eigenen Kristallwasser, gleichzeitig beginnt das Wasser zu entweichen. Der Ablauf der DTA-Kurve ist

dementsprechend hier unsicher. (Auf dem Thermogramm punktiert gezeichnet.) Die pyrogene Zersetzung des Anhydrosalzes verläuft ebenfalls in zwei Stufen, wobei eine intermediäre Verbindung der Formel $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{ZnO}$ entsteht. Aus

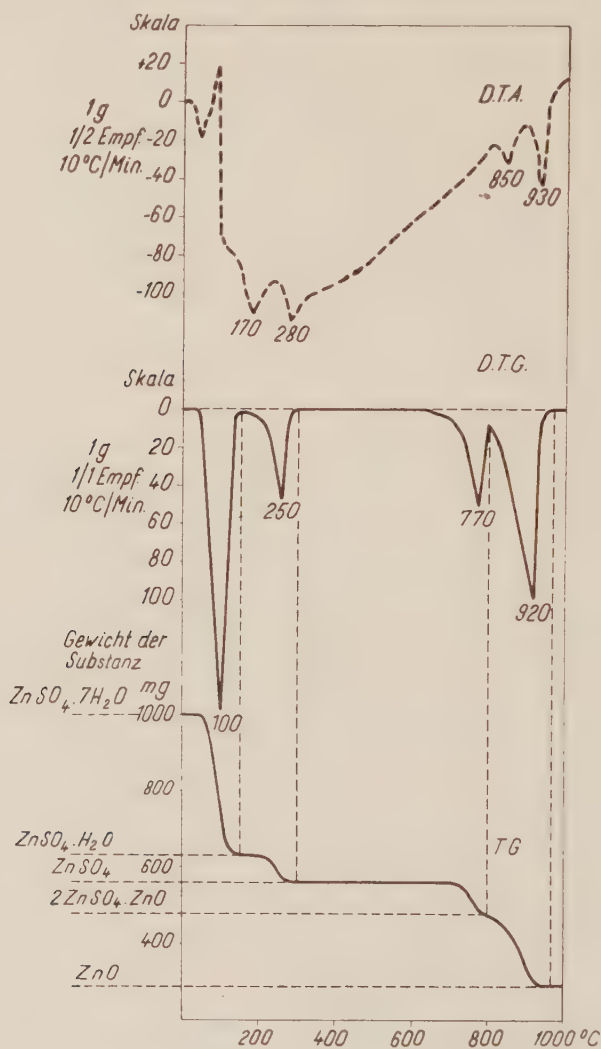


Abb. 4. $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

Tab. I ist es ersichtlich, daß die berechneten und gemessenen Gewichte miteinander gut übereinstimmen.

Wir empfehlen außer der derivativen Thermogravimetrie die Untersuchungssubstanz auch einer differential-thermoanalytischen Untersuchung zu unterwerfen. Der Vergleich der DTA- und DTG-Kurven ermöglicht nämlich weitere

Tabelle I

	Berechnet mg	Gefunden mg
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1008,8	1000,0
$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	629,6	634,3
ZnSO_4	566,5	566,5
$2 \text{ZnSO}_4 \cdot \text{ZnO}$	472,8	482,6
ZnO	285,5	286,6

wertvolle Folgerungen. Die DTA-Einrichtung zeigt nämlich die mit Gewichtsänderung verbundenen Reaktionen mit der DTG-Kurve gleichen Maxima an, da alle mit Gewichtsänderung erfolgende Vorgänge auch mit einer Wärmeänderung verbunden sind. Ein ähnlicher Ablauf der beiden Kurven bestätigt folglich die Verlässlichkeit der Ergebnisse, da durch zweierlei Effekte gleiche Ergebnisse erzielt wurden. Ein unterschiedlicher Ablauf der DTA-Kurven deutet dagegen dahin, daß sich in der Substanz Vorgänge abspielen, die mit keiner Gewichtsveränderung verbunden sind.

Abb. 5 stellt das Thermogramm eines aus Eisenchloridlösung heiß mit Ammoniumhydroxyd abgeschiedenen Eisenhydroxydniederschlages dar. Die DTA-Kurve zeigt bei 460° eine exotherme Spitze, laut der DTG-Kurve erfolgt jedoch bei dieser Temperatur keine Gewichtsänderung. Es ist also wahrscheinlich, daß hier nach dem Wasserverlust des Hydrats die Kristallstruktur des Fe_2O_3 zustandegekommen ist.

In einer vorangehenden Mitteilung [7] wurde über Untersuchungen betreffs des Bariumsulfatniederschlages berichtet. Eine der dort gemachten Feststellungen wird im folgenden dank den, mit Hilfe der derivierenden Thermo- waage erzielten, neueren Beobachtungen ergänzt. Es wurden damals unter verschiedenen Versuchsverhältnissen Bariumsulfatniederschläge erzeugt und gefunden, daß diese alle mehr-weniger Schwefeltrioxyd, Salzsäure und Wasser enthielten. Diese Präparate wurden auch einer differential-thermoanalytischen Untersuchung unterworfen. Die auf Abb. 6 dargestellte DTA-Kurve der Niederschläge deutete dahin, daß diese Verunreinigungen kontinuierlich entweichen. Die TG-Messung zeigte ebenfalls, daß das Gewicht der Präparate zwischen $300\text{--}900^\circ$ gleichmäßig abnimmt. Nun wurden die Bariumsulfatniederschläge auch auf derivativen thermogravimetrischen Wege untersucht. Abb. 6 und 7 zeigen die Ergebnisse. Aus den DTG-Kurven ist es ersichtlich, daß die flüchtigen Verunreinigungen durchaus nicht gleichmäßig entweichen. Aus den bisherigen Untersuchungen ist es schon sehr wahrscheinlich, daß das erste Maximum der Kurven die Entweichung des Wassers, das zweite die des Schwefeltrioxyds, das dritte die der Salzsäure bedeutet. In Tab. II sind die Ergebnisse der chemischen Analyse des Bariumsulfats und die aus den DTG-TG-Kurven berechneten Resultate

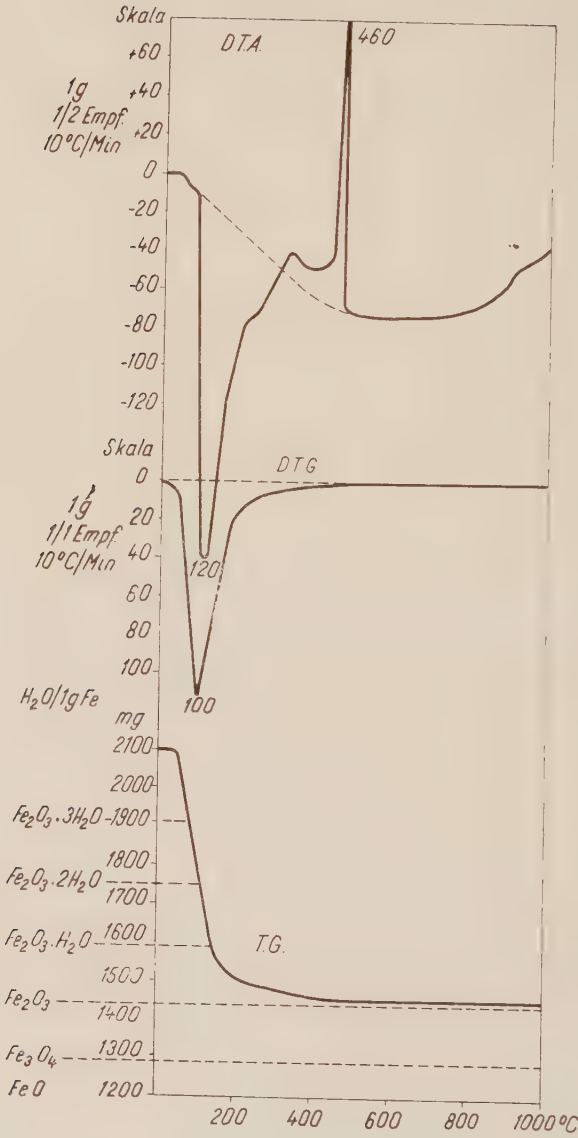


Abb. 5. Eisenhydroxyd

tate zusammengefaßt. Wie ersichtlich, stimmen die auf beiden Wegen erhaltenen Daten ziemlich gut überein.

Im Laufe unserer Versuche wurden auch Gesteine und Tonminerale untersucht. Abb. 8 stellt das Thermogramm eines Kaolins aus Zettlitz, Abb. 9

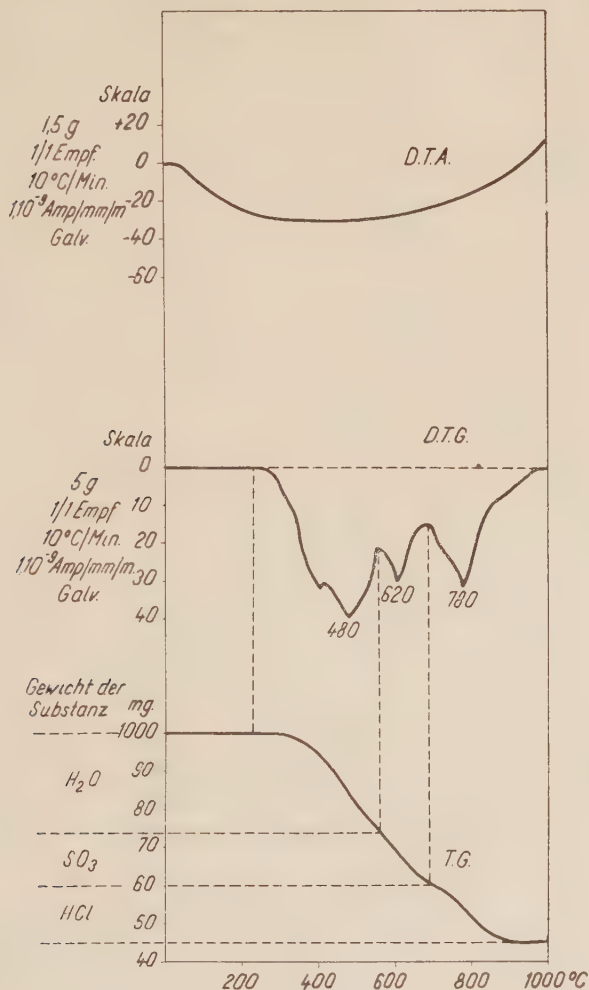


Abb. 6. Bariumsulfat

eines Kaolinites aus Arkansas dar. Die auf den DTG-Kurven bei 510 bzw. 500°, unter den Umständen der DTA-Messung bei 580° erscheinenden Spitzen bedeuten die Entweichung des Strukturwassers, die mit DTA bei 930 bzw. 950° beobachtbaren exothermen Spitzen geben ein Zustandekommen von γ -Al₂O₃ Kristallstruktur bekannt. Die auf Grund der thermogravimetrischen Ergeb-

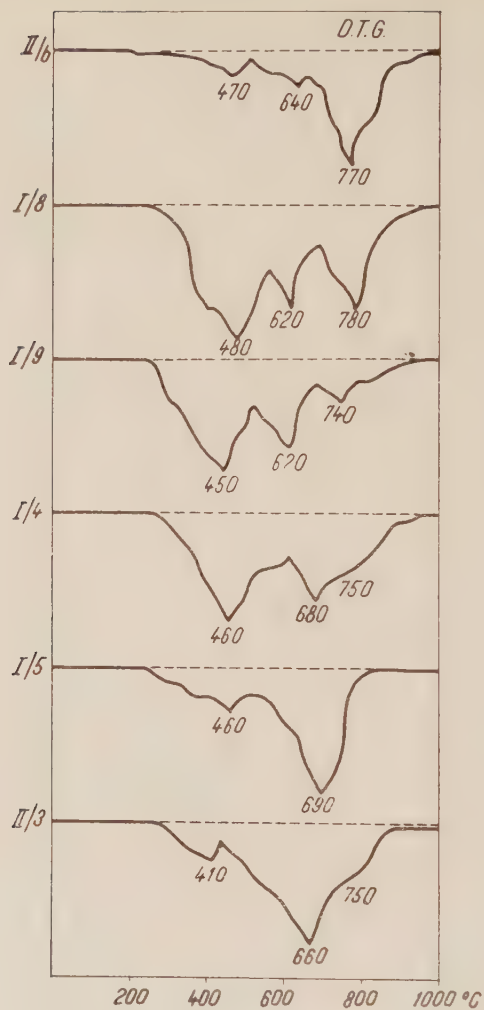


Abb. 7. Bariumsulfat

Tabelle II

	Flüchtige Komponenten					
	chemisch			derivativ-thermogravimetrisch		
	bestimmt,					
	auf 1000 mg BaSO ₄					
	H ₂ O mg	SO ₃ mg	HCl mg	H ₂ O mg	SO ₃ mg	HCl mg
II/6	3	12	37	4	18	34
I/8	26	13	13	25	15	15
I/9	34	24	8	20	15	6
I/4	33	26	4	34	18	7
I/5	11	33	3	19	37	0
II/3	43	82	13	12	64	24

nisse ausgeführten Berechnungen zeigten, daß außer dem oberflächlich gebundenen Wasser die erste Substanz noch 9,2%, die zweite nur eine unbedeutende Menge anderer Verunreinigungen enthielt.

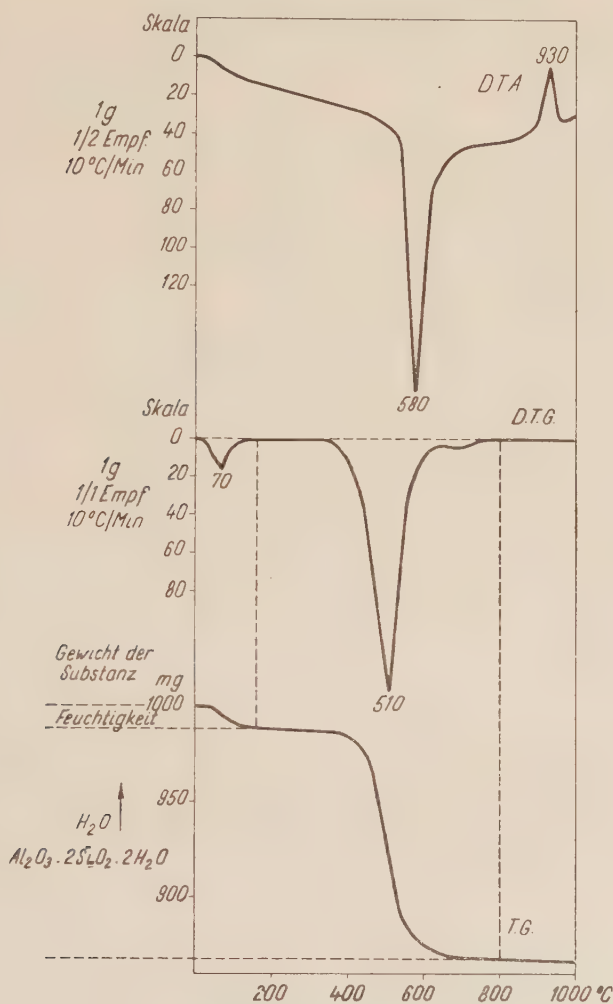


Abb. 8. Kaolin von Zettlitz

Die Kenntnis der mineralogischen Zusammensetzung der Bauxite ist sehr wichtig, da die Weiterverarbeitung sich danach richtet. Zur Bestimmung der Zusammensetzung wurden verschiedene physikalische, wie z. B. röntgenographische, refraktometrische Verfahren entworfen. Es gibt sogar eine Integrationsmethode des DTA-Verfahrens [8, 9, 10, 11], bei welcher die Menge der ver-

schiedenen Komponenten aus der Oberfläche des durch die DTA-Kurve begrenzten Gebietes berechnet wird. Betreffs quantitativer Genauigkeit übertrifft ein gravimetrisches Verfahren natürlich alle diese Methoden. Die derivative Thermogravimetrie eignet sich ausgezeichnet zu diesem Zwecke.

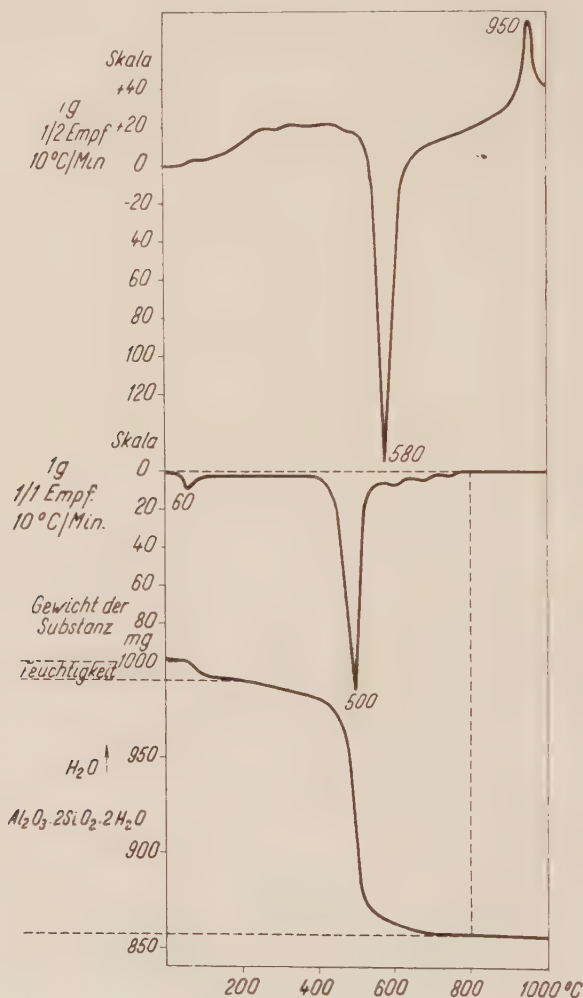


Abb. 9. Kaolinit aus Arkansas

Vor der direkten Bauxitprüfung ist es aber ratsam die einzelnen Komponenten des Bauxits im reinem Zustande derivativthermogravimetrisch zu untersuchen um die bei der Bauxitprüfung sich dann ergebenden charakteristischen Maxima identifizieren zu können. Bei der Vergleichung darf man es jedoch nicht außer Acht lassen, daß die Spitzentemperatur der Zersetzungs-

geschwindigkeit eine Funktion der Konzentration der Komponenten ist [6]. Ergebnisse derartiger Modellversuche stellt Abb. 10 dar, darin die DTG-Kurven aller wichtigeren mineralogischen Bestandteile des Bauxits ersichtlich sind.

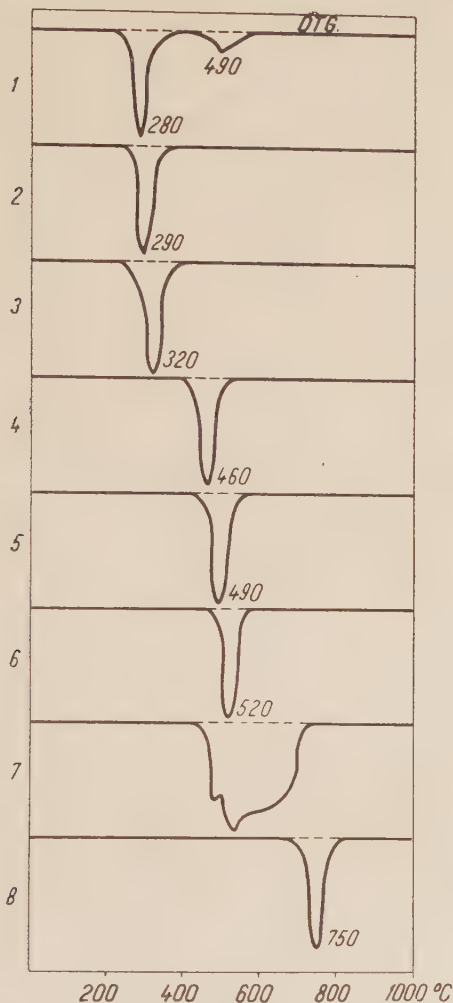


Abb. 10. Bauxitminerale. 1. Hydrargillit. 2. Goethit, 3. Limonit, 4. Diaspor, 5. Böhmit, 6. Kaolinit, 7. Pyrit, 8. Calcit

Abb. 11 stellt das Thermogramm eines Bauxits von Szőc dar. Die Substanz enthielt außer Wasser nur Hydrargillit (DTG 290°, DTA 320°). Die kleine Spitze bei 480° entspricht der Zersetzung des aus dem Hydrargillit vorübergehend entstandenen defiziten Böhmits. Abb. 3 zeigt das Thermogramm eines Bauxits von Nyirád. Es kann auf Grund der Modellversuche festgestellt werden,

daß dieses neben viel Böhmit (DTG 480°, DTA 530°) wenig Hydrargillit (DTG 220°, DTA 290°), Goethit (DTG 270°, DTA 350°), Kaolinit (DTG —, DTA 940°) und Wasser (DTG 60°, DTA —) enthielt.

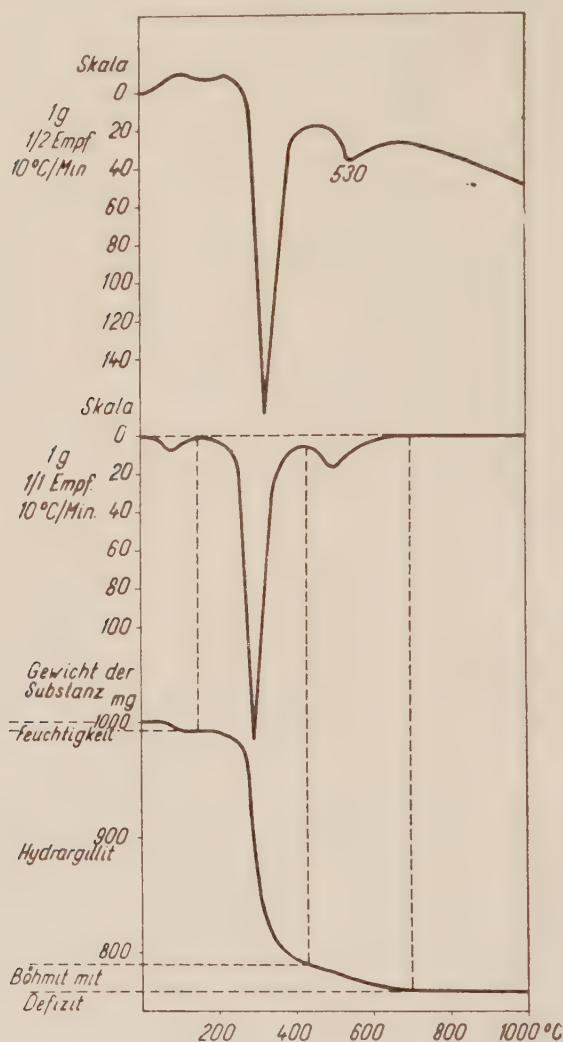


Abb. 11. Bauxit von Szöc

Die ungarischen Bauxite enthalten hauptsächlich Hydrargillit bzw. Böhmit. Diasporhaltige Vorkommen sind selten. Ein solches ist das auf Abb. 12 dargestellte Bauxit von Nézsa. Dies enthält hauptsächlich Diaspor (DTG 460°, DTA 510°) und Kaolinit (DTG 520°, DTA 570—920°), weiterhin eine nicht

vernachlässigbare Menge von Feuchtigkeit (DTG 90°, DTA —), Hydrargillit (DTG 250°, DTA 310°) und Goethit (DTG 280°, DTA —).

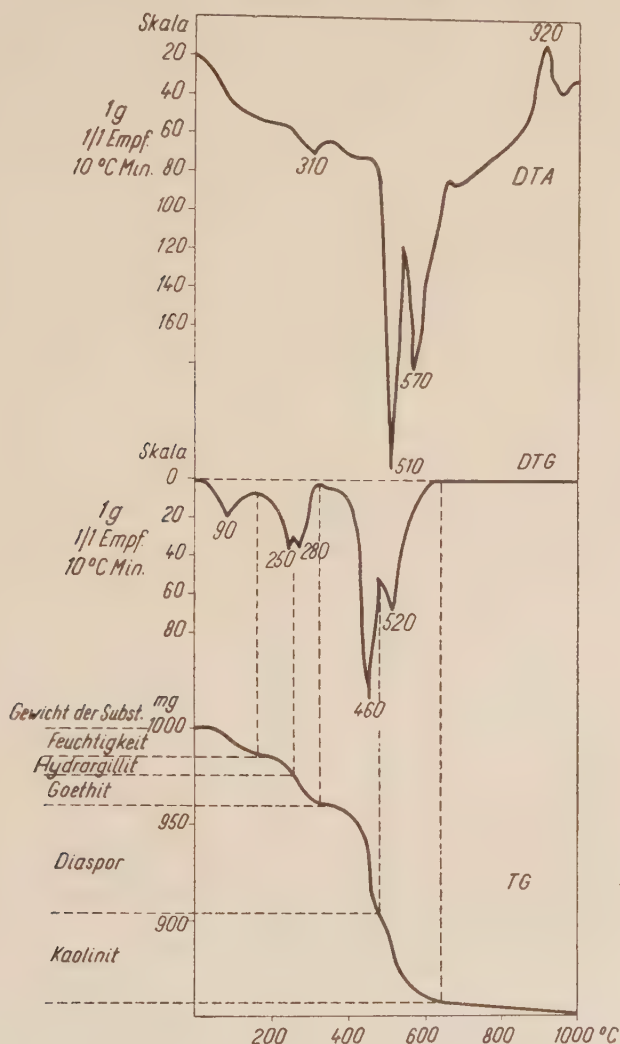


Abb. 12. Bauxit von Nézsa

Die drei Beispiele zeigen gut, daß wenn auch die die Zersetzung der einzelnen Komponenten andeutenden Spitzen der DTG-Kurven alle auf den DTA-Kurven auffindbar sind, die quantitative Ermittlung der Komponentenkonzentration durch die Projektion der entsprechenden DTG-Temperaturen auf die TG-Kurve viel genauer erfolgen kann, als durch Integration des durch die DTA-Kurve begrenzten Gebietes.

Bei diesen Berechnungen muß der Umstand in Betracht gezogen werden, daß die Zersetzungsvorgänge der einzelnen mineralogischen Komponenten sich häufig überdecken. So z. B. erfolgt die Zersetzung des natürlichen Hydrargillits stufenweise [1]. Im Gebiet zwischen $180\text{--}360^\circ$ entweichen nur 2,75 Mol Wasser unter Bildung von defizitem Böhmit, während die verbleibenden 0,25 Mol nur zwischen $360\text{--}550^\circ$ sich verflüchtigen, wo jedoch auch schon die Zersetzung des Böhmits verläuft. Dieser Umstand bedeutet jedoch keine Schwierigkeit bei der Auswertung des Thermogrammes, da aus der Hydrargillitmenge die durch das defizite Böhmit verursachte Gewichtsänderung berechnet wer-

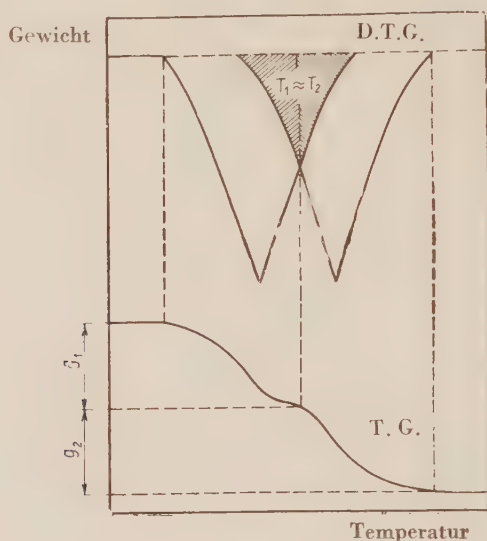


Abb. 13

den kann. Diese Menge wird dann aus dem zwischen $360\text{--}550^\circ$ beobachteten Gewichtsverlust subtrahiert, der Rest entspricht dann dem im Bauxit schon anfänglich anwesenden Böhmit. Dieselbe Situation liegt auch im Falle des Kaolinitis vor, falls dieses neben viel Böhmit nur in untergeordnetem Maße anwesend ist. Aus der Größe des durch die auf der DTA-Kurve in der Nähe von 940° liegenden exothermen Spitze begrenzten Gebiets kann die Kaolinitmenge annähernd geschätzt und dann bei der Berechnung der Böhmitmenge in Betracht genommen werden.

Im allgemeinen kann es festgestellt werden, daß der aus der teilweisen Überdeckung zweier thermischer Vorgänge sich ergebende Fehler bei der quantitativen Auswertung der Ergebnisse unseres Verfahrens nur dann bedeutender wird, wenn die sich überdeckenden Vorgänge zwei verschiedene Zerfallsprodukte liefern, deren Molekulargewichte voneinander stark abweichen. Die Erfahrung zeigt nämlich, daß die Beschleunigungs- und Verzögerungsperioden

der einzelnen Vorgänge ziemlich symmetrisch verlaufen, weshalb das Maß der Überdeckung auf die zwei Reaktionen bezogen beinahe gleich ist (Abb. 13).

Die drei parallel angewendeten thermischen Verfahren sind zur Kontrolle des Betriebsverlaufes der Tonerdefabriken geeignet. Abb. 14 zeigt das Thermo-

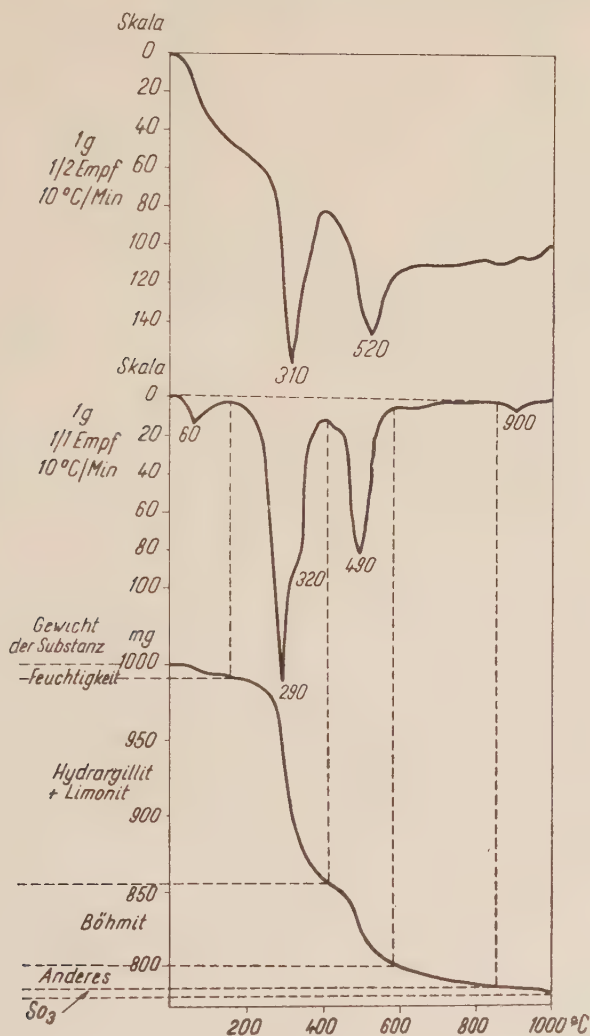


Abb. 14. Bauxit von Iszkaszentgyörgy

gramm eines Bauxits von Iszkaszentgyörgy, Abb. 15 stellt das Thermogramm des in dem Konus der Dorrchen Wannen gesammelten Rotschlammes desselben Bauxits, Abb. 16 das des auf der Oberfläche der abgesetzten Flüssigkeit schwimmenden Rotschlammes dar. Auf Grund dieser Bestimmungen wurde festgestellt,

daß der betreffende Bauxit neben beträchtlicher Limonitmenge (DTG 320°, DTA —) hauptsächlich Hydrargillit (DTG 290°, DTA 310°), Böhmit (DTG 490°, DTA 520°), weiterhin wenig Wasser (DTG 60°, DTA —) und Sulfatverun-

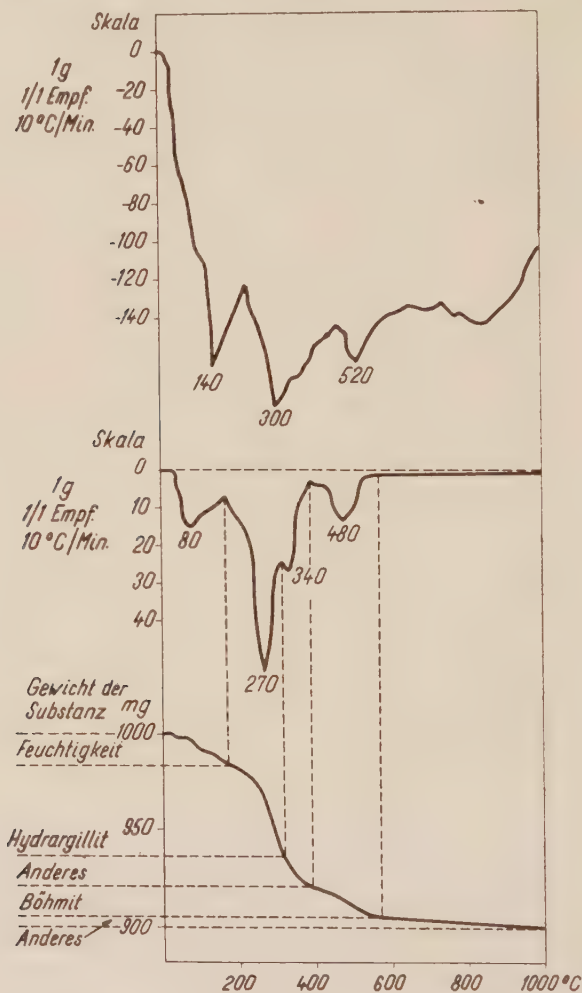


Abb. 15. Rotschlamm (Konusschlamm)

reinigung (DTG 900°, DTA —) enthielt. Dieses Beispiel gehört zu den seltenen Fällen, bei welchen die quantitative Auswertung durch die Überdeckung der Zersetzungsvorgänge beträchtlich erschwert wurde. Der betreffende Bauxit enthält nämlich bedeutende Menge an Limonit, worauf die bei 320° sich meldende Welle der DTG-Kurve weist. Deshalb konnte weder die Limonitmenge noch die Hydrargillitmenge genau bestimmt werden.

Laut Abb. 15 und 16 enthält der Konusschlamm neben Natrolit in größeren, der Überflussschlamm in unbedeutenden Mengen alle mineralogischen Komponenten des Originalbauxits. Das weist auf einen unvollständigen Auf-

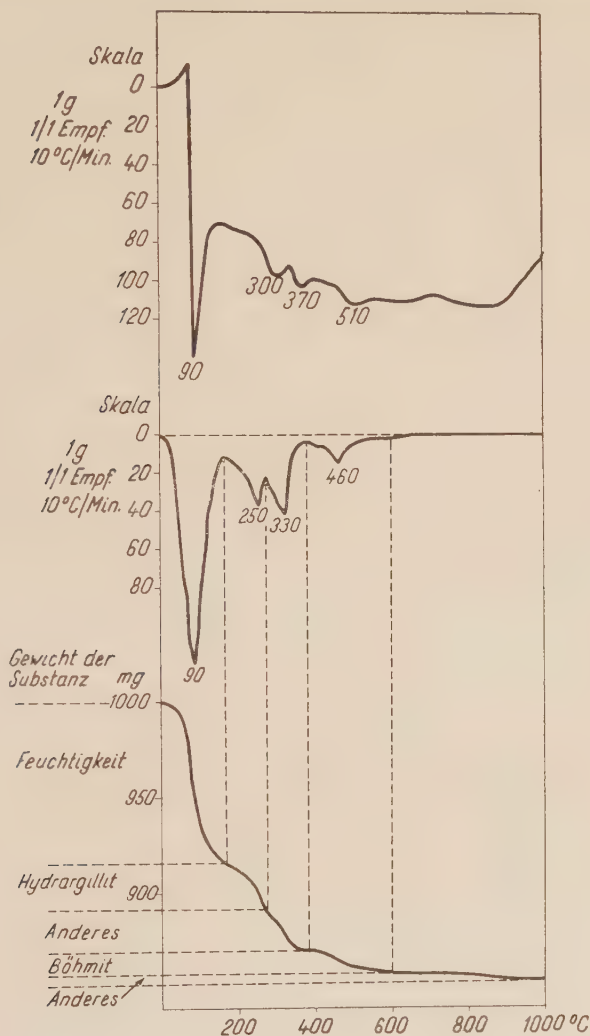


Abb. 16. Rotschlamm (Überfluß-Schlamm)

schluß des Hydrargillits und Böhmits im Autoklaven. Es kann jedoch auch angenommen werden, daß das Hydrargillit nach erfolgtem Aufschluß während der Verdünnung des Reaktionsgemisches in den Dorrchen Wannen ausgeschieden ist.

Der Kryolithverlust der Elektrolysezellen spielt eine ziemlich Rolle unter den Herstellungskosten des Aluminiums. Neben der Überprüfung der chemischen Zusammensetzung des Kryoliths ist es nicht uninteressant sein Verhalten

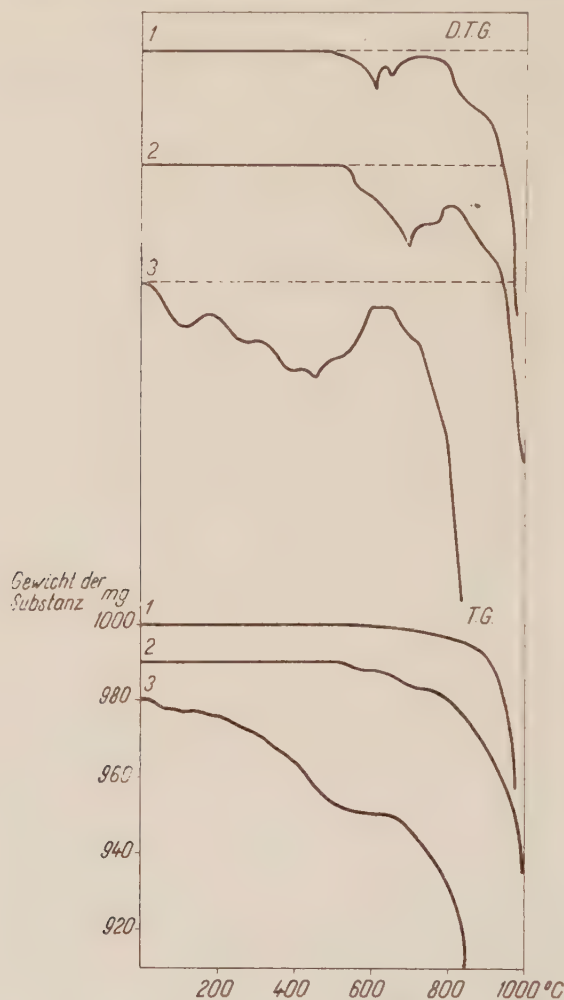


Abb. 17. Kryolith. 1. Kryolith aus Grönland, 2. Künstliches Kryolith, 3. Künstliches Kryolith

bei der Temperatur der Elektrolyse zu untersuchen. Abb. 17 zeigt das Thermogramm eines natürlichen Kryoliths aus Grönland und zweier künstlicher Erzeugnisse. Wie ersichtlich, kann das natürliche Kryolith durch Präparat I besser als durch Präparat II ersetzt werden. Bei dem letzteren beginnt nämlich die durch verschiedene Verunreinigungen verursachte Zersetzung und darauf folgende Verdampfung schon bei viel niedrigerer Temperatur.

Es ist bekannt, daß die Zersetzung und Verdampfung des Kryoliths schon durch Gegenwart von wenig Aluminiumoxyd sehr erniedrigt wird. Zu einem natürlichen Kryolith aus Grönland wurden 0,1, 0,5, 1, 5, 10% geglühtes Alumi-

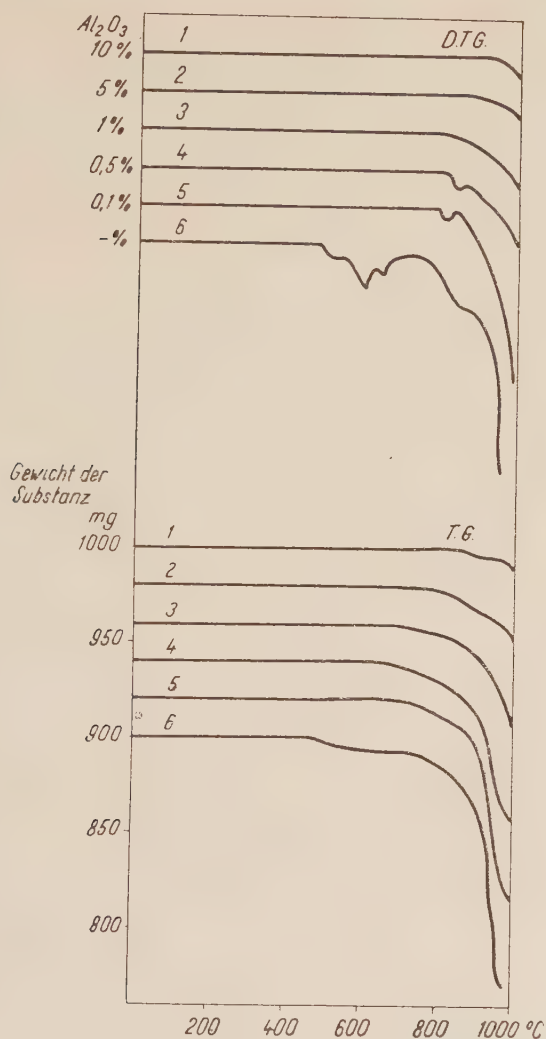


Abb. 18. Gemisch von Kryolith und Aluminiumoxyd

niumoxyd gegeben und das Gemisch einer thermischen Untersuchung unterworfen. Die Ergebnisse bewiesen klar die Richtigkeit der erwähnten Beobachtung (Abb. 18).

Auch im Falle der Untersuchung von Katalysatoren können die thermischen Verfahren gute Dienste leisten. Wir erhielten z. B. einen Versuchskataly-

sator der aus Zinkoxyd und Zinkmetaphosphat bestand. Es wurde uns mitgeteilt, daß der Katalysator bei Betriebsanlauf in frischem Zustande sehr gut funktioniere, mit der Zeit jedoch seine Wirkung immer schlechter werde, und

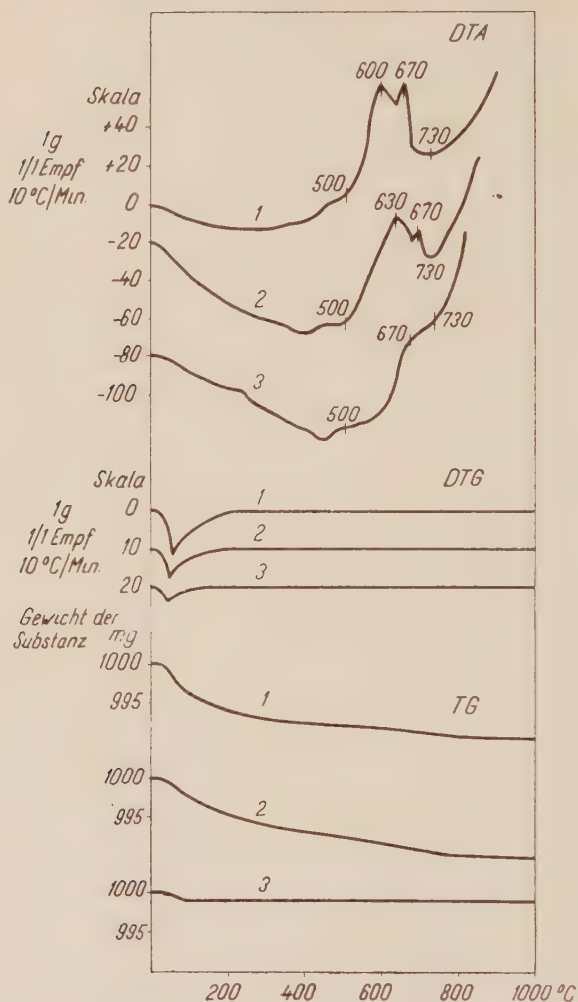


Abb. 19. Katalysatorgemisch aus ZnO und Zn(PO₃)₂

endlich vollständig versagt. Wir untersuchten Proben, die aus allen Wirkungsphasen genommen wurden. Abb. 19 zeigt die Thermogramme des ursprünglichen (1), geschwächten (2) und unbrauchbaren (3) Katalysators. Die DTG- und TG-Kurven zeigten keine Gewichtsänderung, auf Grund der DTA-Kurve wurde es jedoch klar, daß zwischen dem Zinkoxyd und dem Zinkmetaphosphat bei 500° noch in fester Phase eine Reaktion begann, deren Ergebnis das Zustande-

kommen von Zinkorthophosphat war. Die Höchstgeschwindigkeit dieses Vorganges war bei 600—670°. Bei 730° fand die Reaktion ein Ende, wonach die Substanz schnell zu sintern begann. Wir glauben, daß der ein wenig modifizierte Ablauf der Kurve des aktivierten Katalysators (2) dahin weist, daß dieser Vorgang schon im Laufe der Aktivierung (bei 400°) begann und während des Betriebes vollständig abließ. Deshalb verlor der Katalysator seine Wirkung.

Wir danken I. PORUBSZKY und G. LIPTAY für die Mitwirkung bei den Untersuchungen. Weiterhin danken wir G. BÁRDOSSY, I. FLODERER, T. GEDEON, J. MARTON, E. PAPP, G. SIGMOND, Á. TÁTRAALJAI, Z. ZÁKÁNY und Frau M. FÖLDVÁRI für die Überlassung verschiedener Proben bzw. ihrer Betriebserfahrungen.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Ergebnisse der bisher ausgeführten Untersuchungen mit dem Verfahren der derivativen Thermogravimetrie bewiesen, daß die derivierte Kurve die Auswertung der schwer deutbaren Grundkurve erleichtert. Mit ihrer Hilfe können verschiedene eng nacheinander verlaufende Vorgänge in der Prüfsubstanz, oder einen kleinen Gewichtsverlust verursachende Reaktionen empfindlich nachgewiesen werden. Die Temperatur des Maximums der derivierten Kurve charakterisiert eindeutig die betreffende Umwandlung. Wird die Anfangs- und Endtemperatur der Reaktion auf die Grundkurve projiziert, so können genaue stöchiometrische Berechnungen ausgeführt werden. Der Vergleich der derivativen thermogravimetrischen und der differential-thermoanalytischen Kurven ermöglicht ebenfalls weitgehende Folgerungen. Diese Mitteilung berichtet über die Untersuchung von analytischen Niederschlägen, Bauxiten, Tonerdehydraten, Rotschlammen, Kryolithen und Katalysatoren.

LITERATUR

1. M. PRETTRE, B. IMELIK, L. BLANCHIN, M. PETITJEAN: *Angew. Chem.* **22**, 549 (1953).
2. M. GIBAUD, M. M. GELOSO: *Chimie analytique* **36**, 153 (1954).
3. W. L. DE KEYSER: *Bull. Soc. Franc. Céram.* **20**, 2 (1953).
4. L. ERDEY, F. PAULIK: *Acta Chim. Hung.* **7**, 45 (1955).
5. L. ERDEY, F. PAULIK, J. PAULIK: *Nature* **174**, 885 (1954).
6. L. ERDEY, D. PAULIK, J. PAULIK: *Acta Chim. Hung.* **10**, 61 (1956).
7. L. ERDEY, F. PAULIK: *Acta Chim. Hung.* **4**, 97 (1954).
8. M. FÖLDVÁRI-VOGL, B. KLIBURSZKY: *Acta Geol. Hung.* **2**, 215 (1954).
9. L. G. BERG: *Compt. Rend. Acad. Sci. U. S. S. R.* **49**, 648 (1945).
10. R. C. MACKENZIE, W. C. FARMER: *Clay Min. Bull.* **1**, 262 (1952).
11. R. W. GRIMSHAW, A. L. ROBERT: *Trans Brit. Céram. Soc.* **52**, 50 (1953).
12. E. PAPP: *Magyar Kémikusok Lapja* **10**, 352 (1955).
13. J. MARTON, Gy. ZÖLLNER, Á. TÁTRAALJAI, Gy. LÉVAL, Gy. BÁLINT: *Acta Chim. Hung.* (in Vorbereitung).

RECENT RESULTS OF DERIVATIVE THERMOGRAVIMETRY

F. PAULIK and L. ERDEY

(*Institute of General Chemistry, Technical University, Budapest*)

Received September 26, 1956

Summary

Investigations carried out so far by the method of derivative thermogravimetry proved that the derivated curve facilitates the evaluation of the difficultly interpretable basic curve. By this method, processes taking place consecutively in the substance investigated or reactions

causing small losses of weight may readily be followed with an appreciable sensitivity. The temperature of the maximum of the derivated curve clearly indicates the conversion in question. When the values of the start and end temperatures of the reaction are plotted on the basic curve, precise stoichiometric calculations may be carried out. Important conclusions may be drawn of the comparison of the curves obtained by derivative thermogravimetry and differential thermoanalysis, respectively. Results of investigations of analytic precipitates, bauxites, alumina hydrates, red silts, cryolites and catalysts are discussed.

НОВЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ТЕРМОГРАВИМЕТРИИ

Ф. ПАУЛИК и Л. ЭРДЕИ

(Кафедра общей химии Технического университета, г. Будапешт)

Поступило 26 сентября 1956 г.

Резюме

Результаты исследований, проведённых до сих пор методом дифференциальной термогравиметрии, показывают, что производная кривая в значительной степени облегчает оценку трудно-понимаемой основной кривой. А именно, помощью производной кривой можно обнаружить в исследуемой пробе процессы, происходящие тесно друг за другом, или-же реакции, вызывающие мимо больших весовых изменений небольшие весовые изменения. Температурой максимума производной кривой можно охарактеризовать совершенно однозначно происшедшие превращения, а проекцией на основную кривую температуры начала и окончания реакции можно провести точные стехиометрические расчёты. Сравнение производной кривой с кривыми дифференциального термического анализа предоставляет возможность для интересных выводов. В работе приводится испытание дифференциальной термогравиметрией аналитических осадков, бокситов, гидратов глинозёма, красного ила, криолита, и т. п.

Ferenc PAULIK }
Prof. Dr. László ERDEY } Budapest, XI., Gellért tér 4.

ÜBER METHODEN ZUR KONSTITUTIONSBESTIMMUNG VON PEPTIDEN

(ZUSAMMENFASSENDE BERICHT)

F. WESSELY

(II. Chemisches Institut der Universität, Wien)

Eingegangen am 2. Oktober 1956*

Es soll ein zusammenfassender Bericht über den heutigen Stand der Konstitutionsbestimmung von Peptiden gegeben werden, wobei fremde und eigene Arbeiten Berücksichtigung finden werden. Bei dem Umfang des vorliegenden Materials wird es allerdings nicht möglich sein, eine vollständige Besprechung aller Arbeiten im Detail vorzunehmen.

Die Wichtigkeit der vorliegenden Probleme bedarf im Hinblick auf die Bedeutung der Peptide als natürlich vorkommende Stoffe mit unter Umständen wichtigen biologischen Wirkungen und in Hinsicht auf die Chemie der Eiweißstoffe keiner weiteren Erörterung. Es bleibt aber, was die Vollständigkeit der Lösung der auftretenden Fragen anbelangt, noch mancher Wunsch offen, wenngleich heute mit Hilfe von Methoden, die hauptsächlich in den letzten 10 Jahren entwickelt wurden, bereits große Fortschritte erzielt und die Beantwortung mancher Fragen erreicht wurden, denen nahezuzuletzt früher unmöglich gewesen wäre. Wie so oft in der Geschichte der Naturwissenschaft, waren es methodische Fortschritte, die früher verschlossene Türen öffneten. Die Methoden der Reindarstellung und Reinheitsprüfung durch die Gegenstromverteilung, die verschiedenen Verfahren der Chromatographie, die Iono- und Elektrophorese setzen uns heute in den Stand, leichter in den Besitz eines einheitlichen Peptides zu kommen.

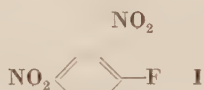
Ich will mich hier nur mit den sogenannten homeomeren Peptiden befassen, das sind Verbindungen, in welchen nur Aminosäuren (AS) säureamidartig verknüpft sind — zum Unterschied von den heteromeren Peptiden, die bei der Hydrolyse neben den AS noch andere Bausteine ergeben. Die Abgrenzung der Peptide gegen die Proteine wird heute auf Grund des Molekulargewichtes vorgenommen, wobei man für Peptide als obere Grenze 10 000 annimmt. Auch das Fehlen der Denaturation kann als Charakteristikum für Peptide herangezogen werden. Je nach dem Bau können Peptide weiter in Linear- und cyclische Peptide untergeteilt werden. Erstere besitzen 2 Enden, von denen das eine die freie

* Vorgetragen auf dem II. Ungarischen Chemikerkongreß (Budapest, 17. November 1955).

Aminogruppe der N-terminalen AS (N-AS) und das andere die freie Carboxylgruppe der C-terminalen AS (C-AS) trägt, während bei den cyklischen Peptiden die Zahl der Peptidbindungen gleich der Zahl der AS gesetzt werden kann.

Ohne hier näher auf die Methoden der Reindarstellung von Peptiden einzugehen, besteht der erste Schritt bei ihrer Konstitutionsbestimmung in der Feststellung der qualitativen und quantitativen AS-Zusammensetzung [1]. Diese Aufgabe, die früher nur unter Einsatz großer Substanzmengen und auch dann nur unvollkommen zu lösen war, ist heute viel einfacher, sicherer und vor allem mit kleinen Mengen lösbar. Zu den Hydrolysemethoden mit chemischen Mitteln [1] kommen noch enzymatische und mikrobiologische Verfahren hinzu, die auch bei der Beantwortung der wichtigen Frage unterstützen, ob alle bei der Hydrolyse anfallenden AS der L- oder der D-Reihe angehören.

Wenn wir nach dieser Vorarbeit zur eigentlichen Konstitutionsbestimmung [2] fortschreiten, ist die erste relativ leicht zu lösende Aufgabe die, ob ein Linear- oder ein Cyklopeptid vorliegt. Zur Entscheidung dieser Frage stehen uns physikochemische oder rein chemische Verfahren zur Verfügung, von welchen die letzteren noch den Vorteil bieten, daß wir mit ihrer Hilfe auch die Natur der N- bzw. C-AS bestimmen können. Zur Feststellung der ersteren wird heute entweder nach SANGER mit 2,4-Dinitrofluorbenzol (I) oder einem ähnlichen Reagens gearbeitet, während für die C-AS andere weiter unten zu besprechende Verfahren in Verwendung sind, bei denen die -COOH Gruppe verändert wird.



Die eigentliche Schwierigkeit der Konstitutionsermittlung beginnt mit der Feststellung der AS-Sequenz. Dazu gibt es bei einem Linearpeptid prinzipiell 2 Möglichkeiten :

1. Partieller Abbau eines Peptides mit der unspezifischeren H^+ - oder OH^- , oder der spezifischeren Fermenthydrolyse. Aus den gebildeten Spaltstücken, die ihrerseits wieder Peptide sind und deren Konstitution zu bestimmen ist, wird dann versucht, den Bauplan des ursprünglichen Peptides zu rekonstruieren. Diese Methode ist natürlich auch auf Cyklopeptide anwendbar.

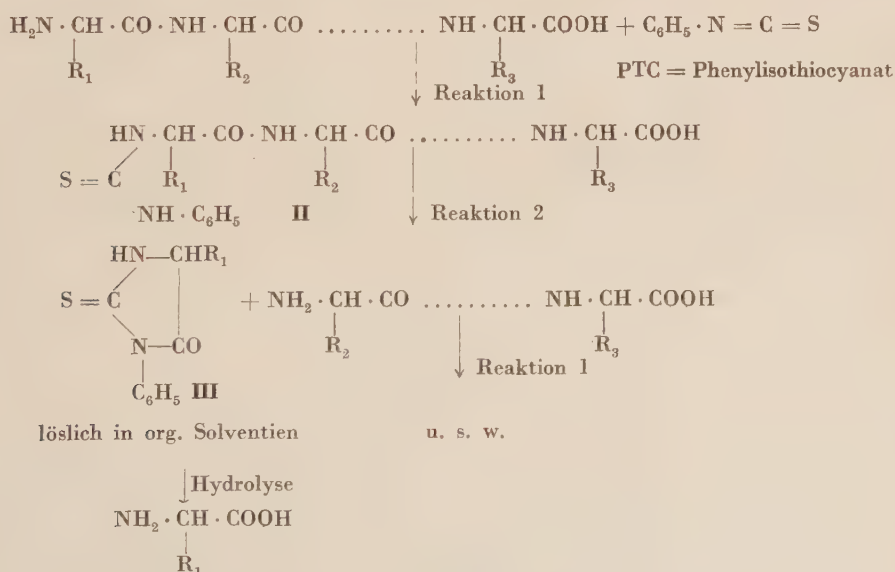
2. Stufenweiser Abbau entweder vom Amino- oder Carboxylende her. Es sind Verfahren bekannt, die eine AS nach der anderen schrittweise ablösen sollen. Sollen deshalb, weil, wie später zu sehen sein wird, die Methoden noch keineswegs befriedigen. Für diesen Zweck, also das schrittweise Ablösen, werden die Amino- oder Carboxylgruppen so abgewandelt, daß aus den intermediär entstehenden Peptid-derivaten die N- bzw. C-AS in Form chemisch veränderter, stabiler Verbindungen unter Spaltung der ersten bzw. letzten Peptidbindung und im Idealfall unter Erhalt aller anderen Peptidbindungen abgespalten werden können. Es ist einzusehen, daß dieses Ideal einer Peptidabbaumethode nicht

leicht zu erreichen sein und vor allem dann schwer zu realisieren sein wird, wenn das Peptid höhermolekular ist.

Die größten Erfolge sind bisher durch eine Kombination der Verfahren nach 1. und 2. erzielt worden. Es kann hier auf das Beispiel des Oxytocins, das unabhängig voneinander von TUPPY [3] in Wien und DU VIGNEAUD [4] in den USA in seiner Konstitution aufgeklärt wurde, und das des Vasopressins [5] und des Insulins [6] hingewiesen werden. Es braucht darauf hier nicht näher eingegangen zu werden, da darüber schon öfter berichtet wurde. Je höhermolekular ein Peptid ist, desto schwieriger wird die Konstitutionsbestimmung und es können sich schon bei Stoffen kleineren Molekulargewichtes oft große Schwierigkeiten einstellen.

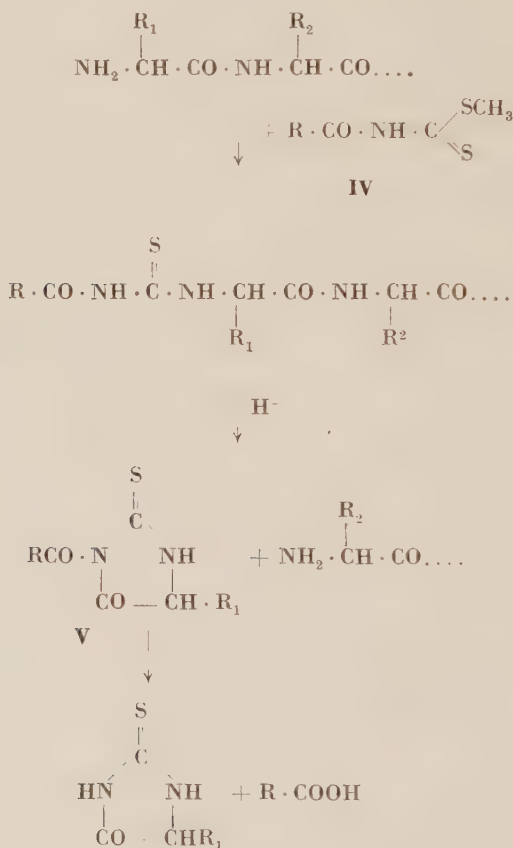
Bei den bisher durchgeführten Konstitutionsermittlungen nach der Methode 1. waren die Methoden der Sicherstellung des Peptidaufbaues relativ einfach. Denn man bemühte sich, den Abbau bis zur Stufe von Di, Tri- und Tetrapeptiden zu treiben, weil sonst das Peptidgemisch zu kompliziert wird. Andererseits braucht man aber doch einzelne längere Ketten als Spaltstücke, um daraus das ursprüngliche Peptid, in dem die N-AS meist durch Dinitrophenylierung und die C-AS etwa mit der Carboxypeptidase bestimmt wurde, rekonstruieren zu können.

Eine viel angewandte Methode zur Bestimmung der N-AS und der folgenden geht auf EDMAN [7] zurück. Das Prinzip beruht auf folgenden Reaktionen :



in der ersten Phase wird Phenylisothiocyanat mit dem Peptid bei einem pH von 8—9 in Wasser oder anderen Lösungsmitteln kondensiert und in der zweiten

Phase das entstehende Phenylthiocarbonyl (PTC)-Peptid (**II**) bei schwach saurer Reaktion — es sind manche Ausführungsformen angegeben worden — die N-AS als 3-Phenyl-2-thiohydantoin(**III**) unter weitgehendem Erhalt der übrigen Peptidbindungen abgespalten. An Stelle des Phenylisothiocyanates wurden auch andere Isothiocyanate verwendet [8], vor allem solche, die eine leichte chromatographische Trennung der in 3-Stellung substituierten Thiohydantoine ermöglichen. Auch N-Acyl-dithiocarbaminsäureester (**IV**) wurden von ELMORE und TOSELAND [9] zur Gewinnung von am N₃ substituierten Thiohydantoinen (**V**) entsprechend dem folgenden Schema herangezogen:

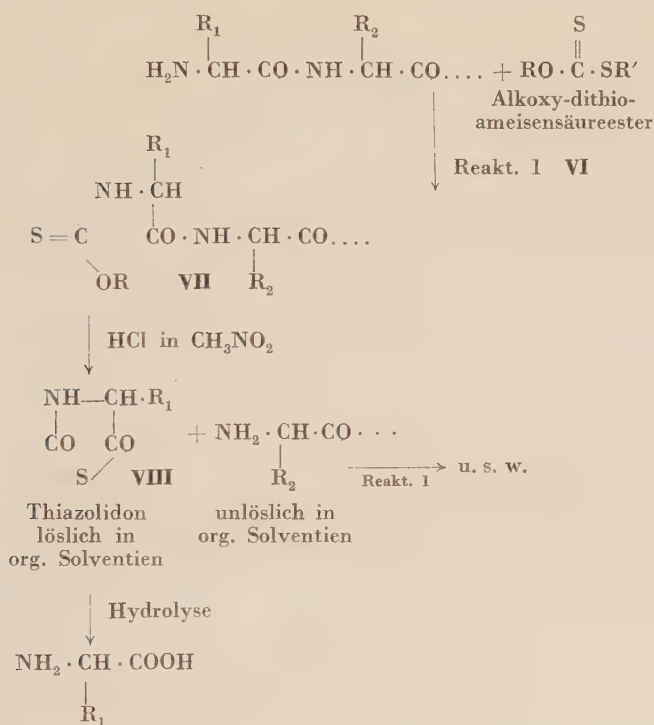


Das EDMAN-Verfahren hat FOX [10] zu einer subtraktiven Ausführungsform der N-AS -Bestimmung verwendet. Dabei wird das PTC-Peptid (**II**) hydrolysiert und ohne Abtrennung des Thiohydantoins wird dann der Gehalt der AS auf mikrobiologischem Weg bestimmt. Die N-AS soll dann nicht mehr aufzufinden sein. Diese Methode hat aber, wie alle subtraktiven Methoden besonders

bei höhermolekularen Peptiden den Nachteil, daß bei öfterem Vorliegen einer AS im Peptidverband genaue quantitative Bestimmungen ausgeführt werden müssen.

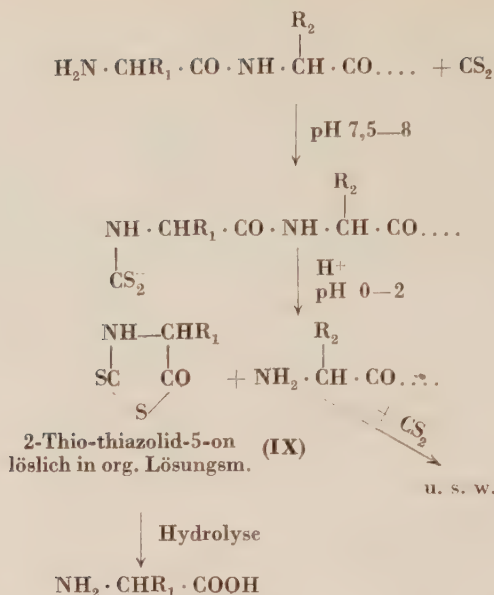
Die Methode von EDMAN erfüllt noch nicht das früher erwähnte Ideal einer stufenweisen Abschälung der AS vom Peptid. Schon CHRISTENSEN [11] hat beim EDMAN-Abbau von Insulin neben den zu erwartenden auch andere AS gefunden und SCHRAMM konnte zeigen [12], daß aus einem Peptid neben der N-AS auch die mittelständigen zum Teil als Thiohydantoine gefaßt werden können. So wurden aus den Peptiden Ala-Gly-Gly, Leu-Gly-Gly und Gly-Ala-Ala neben den erwarteten Hydantoinen auch die des Gly bzw. Ala gefunden. Kontrollversuche zwingen zu der Folgerung, daß auch die -NH-CO-Gruppe mit Phenylisothiocyanat reagieren kann.

Sehr ähnlich dem EDMAN-Verfahren ist das von KENNER und KHORANA

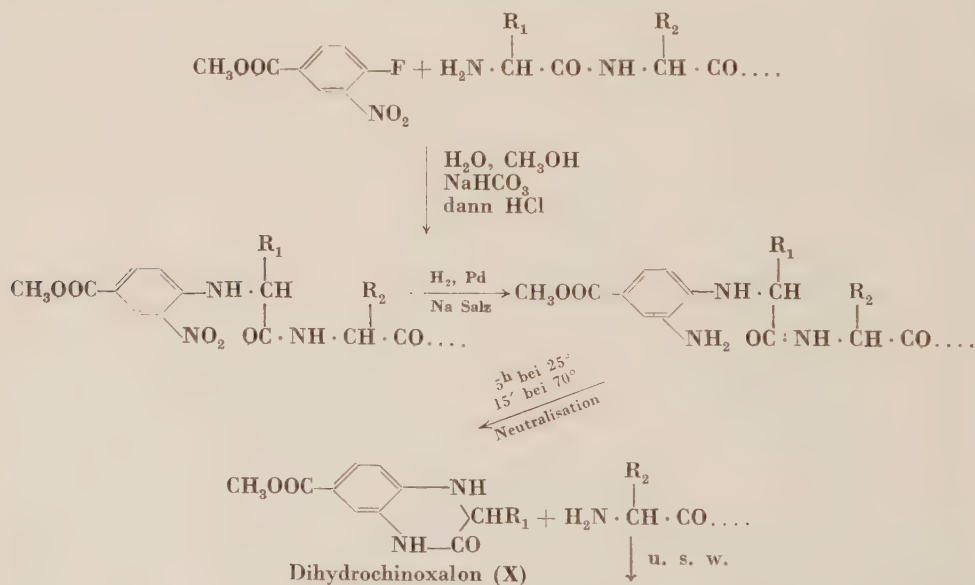


[13]. Bei der alkalischen Kondensation eines Peptides mit Alkoxydithioameisensäureester (VI) entsteht ein Thiocarbalkoxyderivat (VII), das bei Säurebehandlung in das Thiazolidon (VIII) übergeht, dessen Hydrolyse dann die N-AS liefert.

LEONIS und LEVY [14] kamen auf dem im folgenden Schema wiedergegebenen Weg zu 2-Thio-thiazolidonen (IX). Beide Methoden sind bisher nur an einfachen Peptiden angewendet worden.

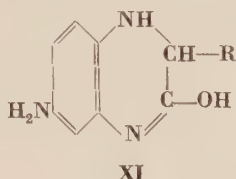


Ein Verfahren, das sich in gewissem Sinn an die Methode von SANGER anlehnt, wurde von R. W. und A. D. HOLLEY [15] angegeben. Das Wesentliche ist der folgenden Formelübersicht zu entnehmen.



Es wird also von der leichten Lactambildung Gebrauch gemacht und das Bestechende an der Reaktion ist zweifellos die Milde der Bedingungen, unter welchen die Ablösung der N-AS erfolgt. Schwierigkeiten sind bei Peptiden, die

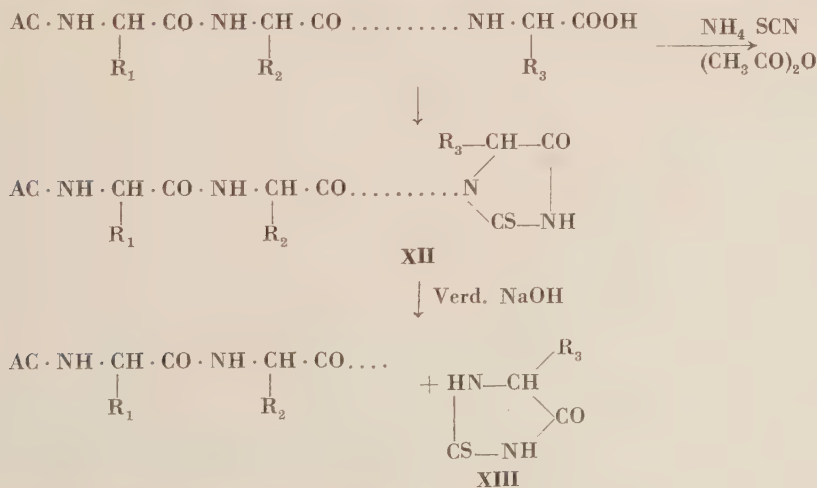
β -AS enthalten oder bei Vorliegen von Diamino-monocarbonsäuren und Tyrosin zu erwarten. Es können natürlich auch durch die Löslichkeitsverhältnisse Schwierigkeiten auftreten. Da die Ausbeute an Chinoxalonderivaten (X) sehr gut ist, scheint sich eine weitere Verfolgung der Reaktion zu empfehlen. JUTISZ und RITSCHARD [16] verwenden das SANGER'sche Reagens (I) und kommen so auf die gleiche Art zu 7-Amino-2-oxy-dihydrochinoxalinderivaten (XI), die allerdings sehr oxydationsempfindlich sind.



SMITH und HILL berichteten am 3. Internationalen Kongress für Biochemie in Brüssel [17] über eine Leucinaminopeptidase, mit der es möglich war, 19 AS vom Aminoende des Papains zu entfernen, wobei das restliche Enzym noch voll enzymatisch wirksam war.

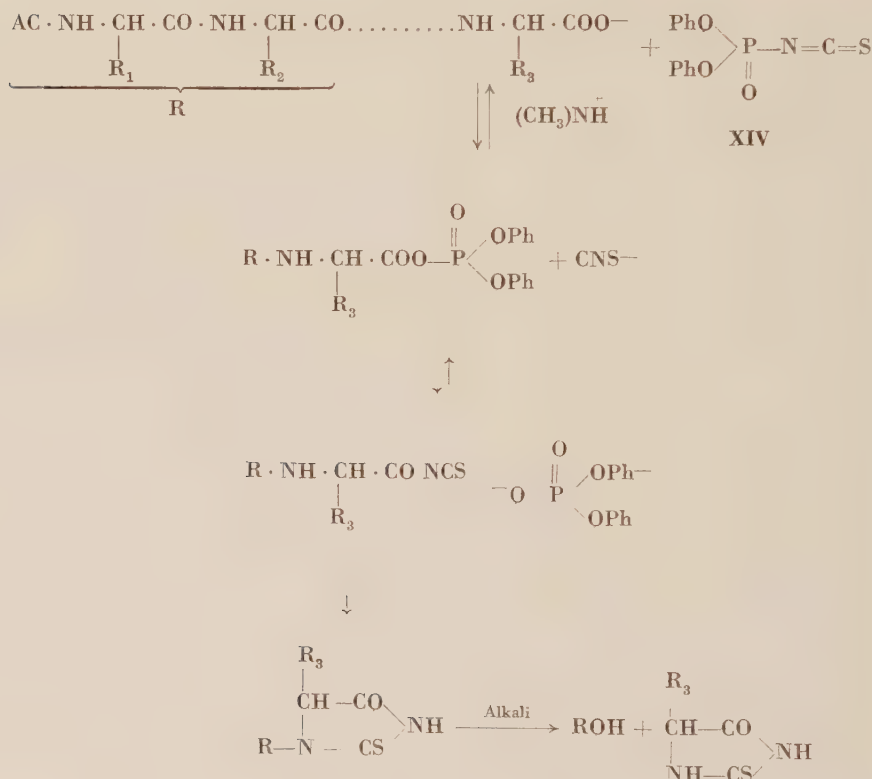
Bevor ich auf die von uns in Wien ausgearbeitete Methode zur Konstitutionsbestimmung von Peptiden eingehe, bei der die N-AS, die ihr benachbarte und die C-AS bestimmt werden können, will ich noch einige der aussichtsreicheren Methoden zur Bestimmung der C-AS erwähnen.

Hier sind zunächst die auf Untersuchungen von SCHLACK und KUMPF [18] zurückgehenden zu erwähnen. Ein Peptid wird in Gegenwart von Essigsäureanhydrid mit Salzen der Rhodanwasserstoffsäure behandelt. Es entsteht ein N-Acylthiohydantoin (XII), dessen labil gebundener Acylrest (Peptidkette-C-AS) durch schwaches Alkali bei tiefen Temperaturen unter Bildung eines Thiohydantoin der C-AS (XIII) abgespalten wird, wie aus dem Formelschema hervorgeht:



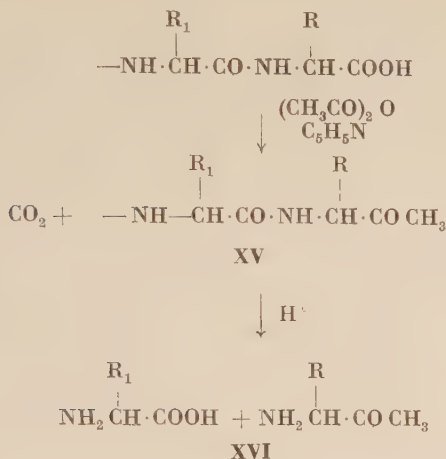
Das Thiohydantoin muß nicht in Substanz isoliert werden, sondern es kann nach seiner leicht zu erreichenden Abtrennung hydrolysiert und die C-AS dann papierchromatographisch bestimmt werden. Die Methode wurde schon mit Erfolg zur Bestimmung der C-AS des Insulins und Eialbumins [19] angewendet und von FOX [20] ähnlich wie die EDMAN-Methode zur mikrobiologischen (Differenz)-bestimmung der C-AS herangezogen. Ein Nachteil des SCHLACK-KUMPF-Abbaues liegt darin, daß viel Salz in Lösung kommt. An Stelle von K- oder NH_4 Rhodanid verwenden KENNER, KHORANA und STEDMAN [21] das gemischte Säureanhydrid (XIV) aus Diphenylphosphorsäure und Thiocyanensäure, das leicht aus Tetraphenylpyrophosphat oder dem Säurechlorid der Diphenylphosphorsäure und KCNS darstellbar ist.

Der weitere Gang des Abbaues ist dem Schema zu entnehmen.



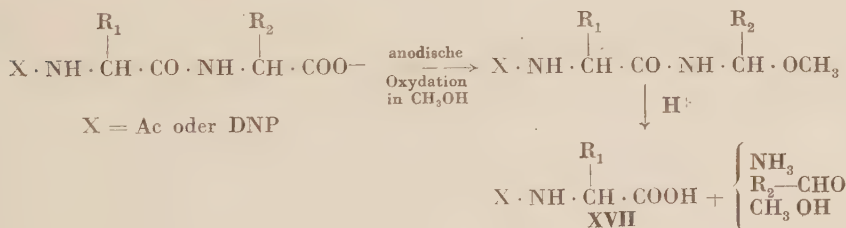
Er bietet wegen der Milde der Bildungsbedingungen des acylierten Thiohydantoin Vorteile vor dem alten Verfahren.

Die Reaktion von DAKIN-WEST [22] verwenden TURNER und SCHMERZLER [23].



Überträgt man die genannte Reaktion auf ein Peptid, so entsteht eine Verbindung (XV), die bei Totalhydrolyse statt der C-AS das entsprechende Aminoketon (XVI) liefert. Wenn dieses nachweisbar ist, dann kann die Methode befriedigen, sonst leidet sie wie alle anderen, bei denen eine AS fehlt, unter dem Nachteil, daß sie nur zu eindeutigen Schlußfolgerungen führt, wenn die betreffende AS nur einmal im Peptidverband auftritt oder wenn quantitative Bestimmungen ausgeführt werden.

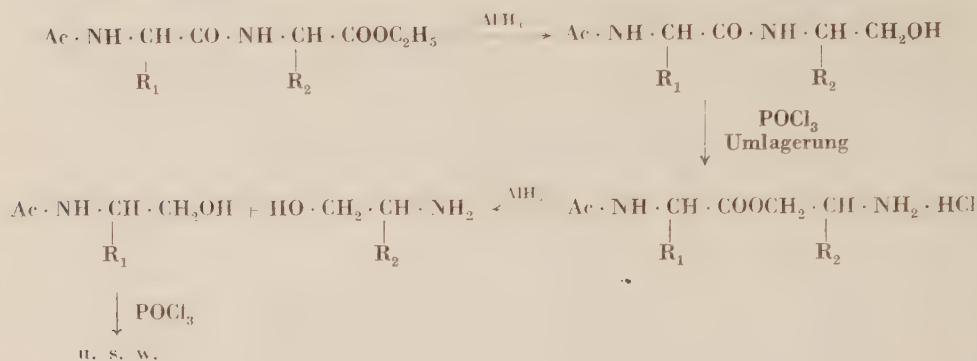
Dasselbe gilt auch für die anodische Oxydation von Acyl- oder DNP-Peptiden in methanolischer Lösung nach BOISSONNAS [24]. Man erhält dabei



einen Aldehyd und das um die C-AS ärmere Acylpeptid (XVII), das erneut dem Abbau unterworfen werden kann, wenn nicht bei der vorhergehenden Hydrolyse ebenfalls Spaltung eintritt.

Die Reduktion der freien COOH-Gruppe eines Peptides mit einem Alanat oder Boranat wurde von mehreren Forscherkreisen verwendet [25]. Der aus der C-AS entstehende Aminoalkohol kann auf verschiedene Weise nach Hydrolyse des primären Reduktionsproduktes isoliert werden.

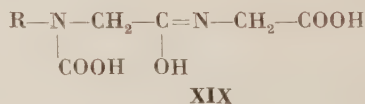
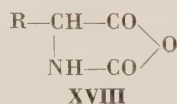
Eine originelle Methode des Abbaues vom C-Ende verwendet BAILEY [26].

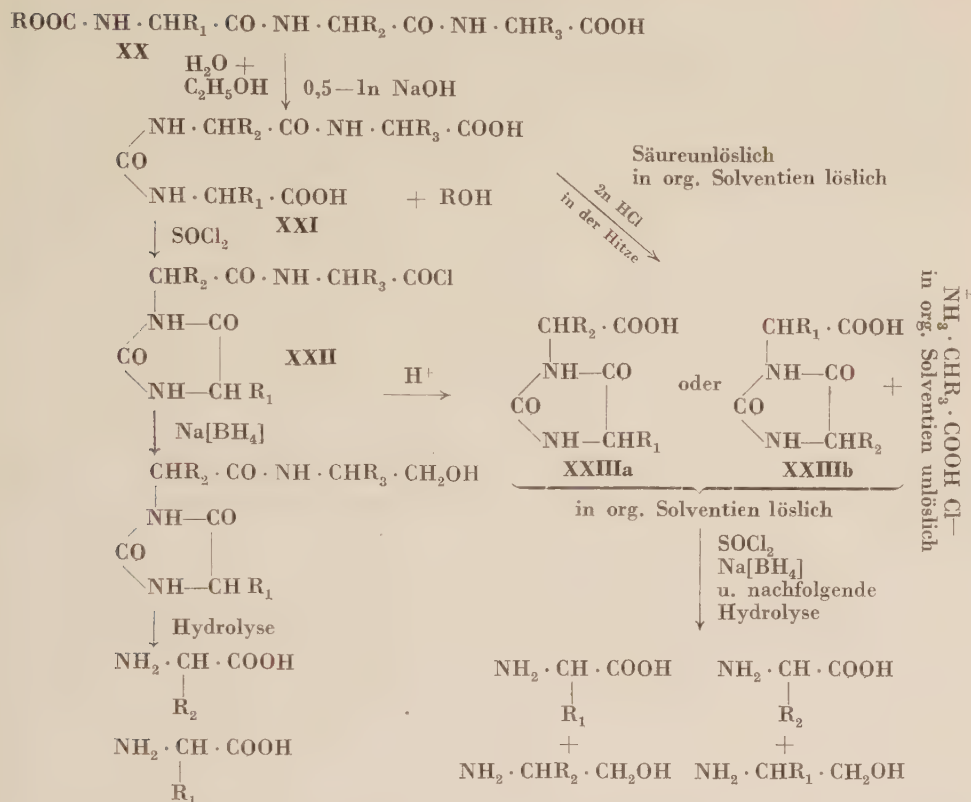


Wenn die Umlagerungsreaktion mit POCl_3 immer quantitativ verläuft und keine Löslichkeitsschwierigkeiten eintreten, so könnte man besonders bei niedermolekularen Peptiden gute Erfolge erwarten.

Biochemischer Methoden bedienen sich unter anderen WALDSCHMIDT-LEITZ [27] und HARRIS [28]. Sie benützen zur Bestimmung der C-AS Carboxypeptidase, doch müßte die Brauchbarkeit der Methode zur sicheren Konstitutionsermittlung höhermolekularer Peptide noch genauer untersucht werden.

Wenn ich zum Abschluß nun auf die von uns ausgearbeitete Methode etwas näher eingehe, so soll gleich zu Anfang betont werden, daß wir sie nur zur Konstitutionsbestimmung niedermolekularer Peptide verwendet wissen wollen, da ein stufenweiser Abbau damit nicht möglich ist. Man kann allerdings damit, wenn nicht besondere konstitutionelle Verhältnisse herrschen, die N-AS, die ihr benachbarte und die C-AS bestimmen. Es kann somit ein aus verschiedenen AS aufgebautes Tri- und Tetrapeptid völlig eindeutig konstitutionell aufgeklärt werden, während von den 120 Möglichkeiten bei einem Pentapeptid 118 und von den 720 Isomeren eines Hexapeptides 714 ausgeschlossen werden können. Die Methode geht auf eine ältere Beobachtung des Autors zurück [29]. Bei der Beschäftigung mit den LEUCHS'schen Körpern (XVIII) fiel mir auf, daß E. FISCHER beständige N-Carbonsäuren von Dipeptiden beschrieben hatte [30]. Die von LEUCHS [31] gegebene Erklärung für die Stabilität — Enolisierung der Peptidbindung — (XIX) befriedigte nicht. Wir konnten damals eindeutig nachweisen [29], dass bei der Verseifung von Carbalkoxyverbindungen (XX) von Peptiden eine Umlagerung zu einem Harnstoffderivat (XXI) eintritt. Das folgende Formelschema soll die Zusammenhänge erläutern [32].





Durch Alkali in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung entsteht aus **XX** ein Carbonylamino-säure-peptid (**XXI**). Dieses kann auf Grund des Fehlens von amphoteren Eigenschaften (wenn keine Diamino-monocarbonsäuren im Peptid enthalten waren) und der dadurch geänderten Löslichkeit von den evtl. durch Hydrolyse mitentstandenen AS abgetrennt werden. Eine solche partielle Hydrolyse des Peptides ist weiter nicht störend. Es wird also im ersten Schritt die N-AS aus dem Peptidverband gelöst und die Bindungsart zwischen dieser und der benachbarten AS geändert. Um jetzt die Reihenfolge der N-AS und der ihr benachbarten zu bestimmen, wäre es nötig, einen Ringschluß zu einem Hydantoinpeptid (**XXII**) (wie wir solche Verbindungen genannt haben) zu erreichen; denn dabei könnte man erwarten, daß bei nachträglicher Säurehydrolyse die noch vorhandenen Peptidbindungen unter Bildung des Hydantoins (**XXIIIa**) und der restlichen AS gesprengt würde. Das Hydantoin (**XXIII**) läßt sich auf Grund seiner anderen Löslichkeitsverhältnisse leicht von allen amphoteren Verbindungen trennen und seine Konstitution z. B. durch Hydrierung mit Na-Borant und nachfolgende Hydrolyse, nach der nur mehr die N-AS gefunden werden sollte, bestimmen. Damit wäre die Reihenfolge der beiden N-ständigen AS festgelegt. Leider haben unsere Versuche, eine einwandfreie Methode

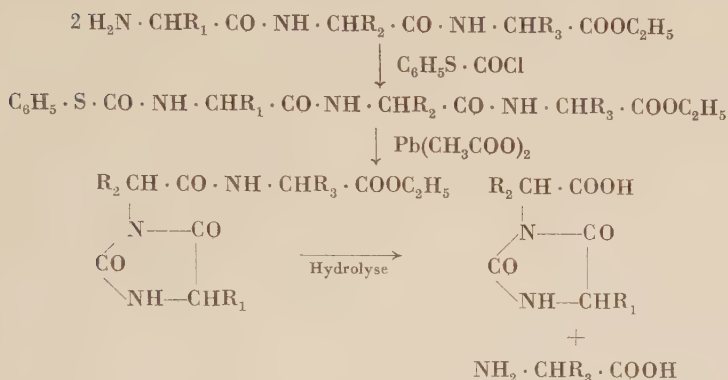
zur Bildung eines Hydantoinpeptides (XXII) aus dem Carbonylaminosäurepeptid (XXI) zu finden, noch nicht zu eindeutigen Erfolgen geführt. Unter anderem haben wir XXI mit SOCl_2 behandelt [33]. Auf eine andere Methode kommen wir weiter unten zurück. In den meisten Fällen haben wir uns aber darauf beschränkt, das rein dargestellte Carbonyl-aminosäure-peptid (XXI) mit HCl zu hydrolysieren. Dabei bleibt die Harnstoffbindung zwischen der N-AS und der ihr benachbarten weitgehend erhalten, die Peptidbindungen werden gesprengt und es tritt Ringschluß zu den Hydantoinen (XXIII a und b) ein. Da dieser aber erst nach der Spaltung der Peptidbindungen eintritt, so können 2 isomere Hydantoine (XXIII a und b) entstehen. Tatsächlich wird aber auf Grund der Stabilitätsverhältnisse eines der beiden Hydantoine sich bevorzugt bilden und zwar wird auf Grund experimenteller Ergebnisse die AS mit dem größeren Rest am α -C-Atom bevorzugt mit der COOH-Gruppe in den Ring eingebaut, so daß sich der Rest dann am C-Atom 5 des Hydantoinringes befindet. Aus der Zusammenstellung in Tabelle I ist zu entnehmen, daß die Konstitution des Hydantoins dann

Tabelle I

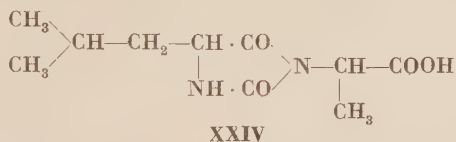
Peptid	Methode	Erhaltenes Hydantoin	Nachgewiesen	
			N-AS	C-AS
Gly-Gly-Gly	Carbalkoxy-	Hydantoin-3-essigsäure	Gly	Gly
Leu-Gly-Phe	„	5-Isobutyl-hydantoin-3-essigsäure (richtig)	Leu	
Tyr-Gly-Gly	„	5-(p-Oxybenzyl)-hydantoin-3-essigsäure (richtig)	Tyr	
Tyr-Gly-Phe	„			
Gly-Tyr-Gly	„	5-(p-Oxybenzyl)-hydantoin-3-essigsäure (falsch)	Tyr	
Ala-Leu-Gly	„	5-Isobutyl-hydantoin-3- α -propionsäure (falsch)	Leu	Gly
Ala-Leu-Gly	PTC	5-Methyl-hydantoin-3- α -isocapronsäure (richtig)	Ala	
Tyr-Ala-Leu-Gly	Carbalkoxy-	5-(p-Oxybenzyl)-hydantoin-3-essigsäure (richtig)	Tyr	Gly

die »richtige« ist, wenn die N-AS den »schwereren« Rest trägt und daß im gegenteiligen Fall sozusagen das »falsche« Hydantoin herauskommt. Natürlich wäre es auch möglich, daß bei der Hydrolyse eines Hydantoinpeptides bei der Spaltung der Peptidbindungen eine Umlagerung eines präformierten Hydantoins in ein stabileres eintritt. Einige Versuche, denen wir aber keine absolute Beweiskraft zuerkennen können, haben gezeigt, daß dies nicht der Fall ist [33]. Für die Feststellung, welche zwei AS am N-Ende eines Peptides stehen, ist aber diese Frage, ob ein einheitliches Hydantoin oder nicht entsteht, ohne Bedeutung. Nur sind Aussagen, welche von beiden AS die N-AS ist, unmöglich.

Die Bildung von Hydantoinpeptiden konnten wir auf einem Weg erreichen, der im folgenden Formelbild wiedergegeben ist.

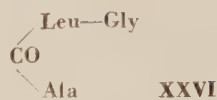
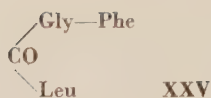


Mit dieser Methode [34] konnten wir die dem Ala-Leu-Gly- und dem Val-Gly-Gly-äthylester entsprechenden Hydantoinpeptide erhalten, die bei der Hydrolyse mit HCl die erwarteten »richtigen« Hydantoin liefern, während aus dem ersten Peptid bei dem früheren Verfahren das »falsche« Hydantoin, nämlich die 5-Isobutyl-hydantoin-3- α -propionsäure (XXIV) erhalten worden war. In dieser Hinsicht bietet also die Phenylthiocarbonyl-Methode einen Vorteil; ihr wesentlicher Nachteil liegt aber darin, daß die Umsetzung mit dem Phenylthiocarbonyl-chlorid mit dem Peptidester erfolgen muß, da das Chlorid sehr leicht durch Wasser hydrolysiert wird.



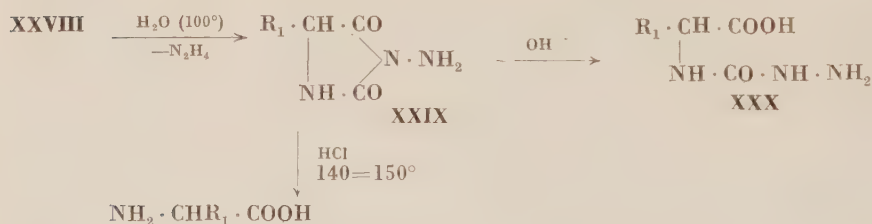
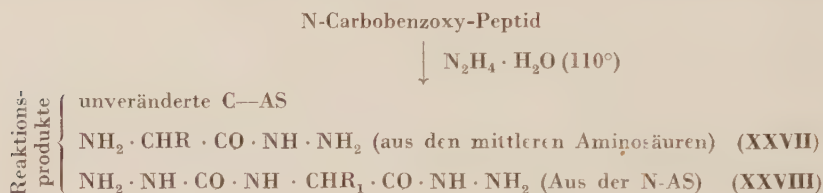
Wenn man auf die Isolierung des Hydantoinpeptides verzichtet, läßt sich unter Benützung papierchromatographischer Methoden das Verfahren mit sehr kleinen Mengen (5/100 Millimol) ausführen, wobei ein limitierender Faktor durch die Nachweisgrenzen der Hydantoinensäuren am Papier gegeben ist, die bei etwa 20 μg liegt. Das Verfahren, das bereits eingehender beschrieben wurde [35], soll hier nicht näher besprochen werden. Der Vorteil liegt neben dem geringen Materialbedarf auch darin, daß durch die Chromatographie die Zwischenprodukte (Carbonyl-aminosäurepeptid und Hydantoine) rein erhalten werden, die dann nach der papierchromatographischen Technik — wie Eluieren vom Papier und Hydrolyse in Kapillaren — entsprechend dem angegebenen Schema (S. 91) weiter untersucht werden können.

Um bezüglich der Bestimmung der Reihenfolge der N-AS und der benachbarten zu einer Entscheidung zu kommen, haben wir die erwähnte DAKIN-WEST Reaktion auf die Carbonyl-AS-peptide (**XXI**) angewendet. Die wenigen bisherigen Versuche [36] zeigten aber keine befriedigenden Ergebnisse. Bei den beiden Carbonyl-AS-peptiden (**XXV** und **XXVI**) fanden sich



nach der Reaktion aus **XXV** außer Gly auch Leu (Phe war zerstört) und aus **XXVI** fanden wir Gly nicht, wohl aber Leu und Ala. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß sich unter den Reaktionsbedingungen intermediär das Hydan-
toinpeptid bildet, das die beiden unverändert aufgefundenen AS enthält.

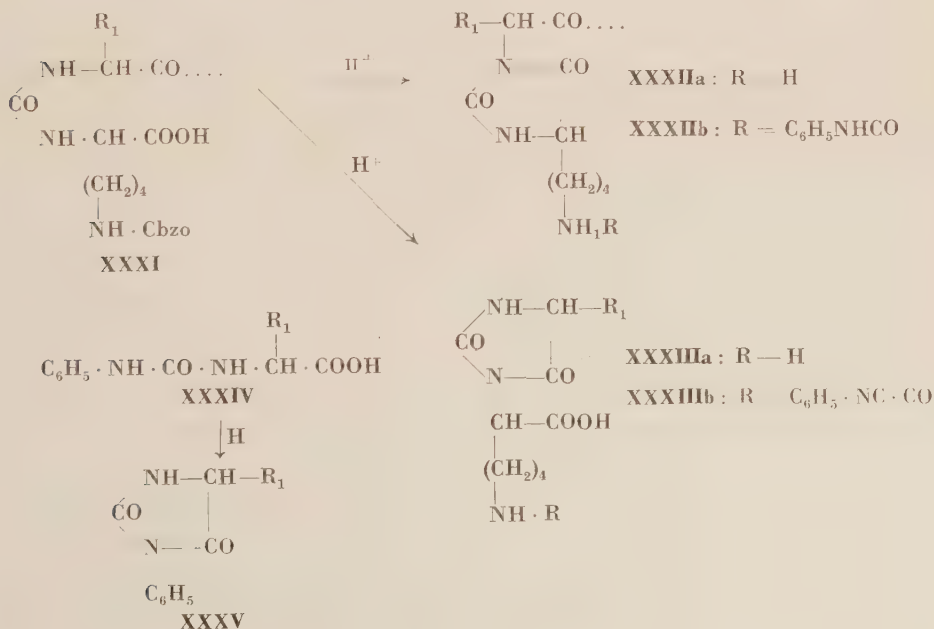
Es hat aber schließlich ein anderes Verfahren weitergeführt [37], das sich der Methode von AKABORI bedient [38], die zu den Methoden der C-AS-Bestimmung zu zählen ist. Wird nämlich ein Peptid mit Hydrazin erhitzt, so tritt unter Spaltung der Peptidbindungen die C-AS als freie AS auf, während die restlichen AS als Hydrazide anfallen. Wird nun entsprechend dem folgenden Schema ein N-Carbobenzoxy-peptid mehrere Stunden mit Hydrazinhydrat erhitzt, so werden die Peptidbindungen unter Bildung von Aminosäure-hydra-



ziden (**XXVII**) gespalten, die C-AS bleibt unverändert, während die N-AS als Dihydrazid (**XXVIII**) erscheint. Das vom überschüssigen Hydrazin befreite Reaktionsgemisch wird in zwei Teile geteilt. Im ersten Teil werden die Verbindungen **XXVII** und **XXVIII** durch Behandlung mit Aceton oder Benzaldehyd in Derivate übergeführt, die in organischen Solventien löslich sind und von der papierchromatographisch aus der wässrigen Lösung nachweisbaren C-AS abgetrennt werden können. In der zweiten Hälfte der Reaktionsmischung kann **XXVIII** durch Kochen mit Wasser zu einem 3-Amino-hydantoin (**XXIX**) ringgeschlossen werden, das aus saurer Lösung zum Unterschied von den so nicht extrahierbaren Hydraziden (**XXVII**) und der C-AS abtrennbar ist. Diese Aminohydantoine lassen sich papierchromatographisch trennen und durch Besprühen des getrockneten Chromatogramms mit 0,1n NaOH, erneutes Trocknen bei 60—70° und nochmaliges Besprühen mit ammoniakalischer Silbernitratlösung sichtbar

machen. Im Laufe dieser Operation tritt nämlich Ringöffnung von **XXIX** zu Hydrazidsäuren **XXX** ein, die reduzierend wirken. Die dem Aminohydantoin zugrundeliegende AS kann entweder durch den R_p -Wert des Aminohydantoin oder nach Hydrolyse als freie AS bestimmt werden. Die Methode, die an mehreren Di- und Tripeptiden erprobt wurde, ermöglicht also eine rasche und einfache Bestimmung der N- und C-AS. Es ist leicht einzusehen, daß sich dieses Verfahren mit der früher beschriebenen Hydantoinmethode kombinieren läßt, bei der die beiden N-ständigen AS bestimmt werden können. Somit ergibt sich auch die Kenntnis der der N-AS benachbarten. Allerdings treten bei einigen AS Schwierigkeiten auf. Wenn z. B. Prolin, Oxyprolin oder Sarkosin der N-AS benachbart sind, läßt sich die Umwandlung zum Carbonyl-AS-peptid nicht mehr durchführen. Es ist also in diesen Fällen die Bestimmung der zweiten AS vom NH_2 -Ende her unmöglich. Das gleiche ist der Fall, wenn eine γ -Glutaminylbindung vorliegt [39]. Beim Auftreten von Tryptophan neben der N-AS können wegen der Säureempfindlichkeit Schwierigkeiten entstehen. Wir haben, um erste Einblicke in die hier zu erwartenden Verhältnisse zu gewinnen, die N-Cbz-derivate von Met-Gly, Try-Gly und Pro-Gly nach unserer Methode im Makro- wie auch im Mikromaßstab abgebaut und die erwarteten Resultate erhalten. Versuche, um Schwierigkeiten bei Serin und Cystinpeptiden zu umgehen, sind im Gange [41].

Da letzten Endes die Methode auf der Möglichkeit der Abtrennung der Carbonyl-AS-peptide von den bei der Alkalibehandlung der Carbalkoxy-Verbindungen mitentstehenden AS beruht, waren auch Schwierigkeiten zu erwarten, wenn Diaminomonomocarbonsäuren als N-AS vorlagen.



Die bei Lysylpeptiden (Lysin als N-AS) auftretenden Komplikationen konnten auf folgendem allerdings umständlichen Weg überwunden werden [40].

Die aus den Carbonyl-AS-peptiden (XXXI) durch HCl-Einwirkung entstandenen Hydantoine (XXXIIa. u. XXXIIIa) werden mit Phenylisocyanat umgesetzt. Dadurch erhält man einerseits die Verbindungen XXXIIb und XXXIIIb, die keinen amphoteren Charakter mehr zeigen. Da aber auch die bei der HCl-Behandlung der Carbonyl-AS-peptide entstehenden AS mit Phenylisocyanat reagieren (XXXIV) und dann ähnliche Löslichkeitseigenschaften wie XXXII und XXXIIIb zeigen, wird nochmals mit HCl nachbehandelt, wobei XXXIV in die neutralen 3-Phenyl-hydantoine (XXXV) übergehen, während XXXII und XXXIIIb unverändert bleiben, als Säuren der Reaktionslösung entzogen, gereinigt und zu den AS hydrolysiert werden können.

Der kurze und notwendigerweise keineswegs vollständige Überblick über einige Methoden und Probleme der Konstitutionsermittlung von Peptiden dürfte gezeigt haben, daß wir trotz großer errungener Erfolge noch weit von der Lösung aller Probleme entfernt sind. Aber es würde sich der Einsatz großer personeller und materieller Mittel rechtfertigen, um eines der größten Rätsel der belebten Natur, das des Eiweißes zu lösen.

LITERATUR

1. Siehe z. B.: TH. WIELAND: Fortschr. Chem. Forschung **1**, 211 (1949) — G. R. TRISTRAM: Adv. Prot. Chem. **5**, 83 (1949) und in The Proteins, Vol. I, Part A, 81 (Acad. Press, New York) 1954.
2. Siehe z. B.: S. W. FOX: Adv. Prot. Chem. **2**, 155 (1945) — F. SANGER: ebenda **7**, 1 (1952) — H. G. KHORANA: Quart. Rev. **6**, 340 (1952) — K. SCHLÖGL: Österr. Chem. Ztg. **54**, 8 (1953) — M. BRENNER, Chimia **7**, 198 (1953). — H. D. SPRINGALL u. H. D. LAW: Quart. Rev. **10**, 230 (1956).
3. H. TUPPY, Biochim. Biophys. Acta **11**, 449 (1953) — und H. MICHL; Mh. Chem. **84**, 1011 (1953).
4. V. DU VIGNEAUD, H. C. LAWLER und E. A. POPENOE: J. Amer. Chem. Soc. **75**, 4880 (1953).
5. V. DU VIGNEAUD, CH. RESSLER und S. TRIPPETT; J. Biol. Chem. **205**, 949 (1953).
6. F. SANGER, H. TUPPY, E. O. P. THOMPSON u. a. Biochem. J. **49**, 463, 481 (1951); **53**, 353 366 (1953); **60**, 541 (1955).
7. EDMAN; Acta Chem. Scand. **4**, 283 (1950); **7**, 700 (1953); Nature **177**, 667 (1956). — siehe auch: B. DAHLERUP-PETERSEN, K. LINDERSTROM-LANG und M. OTTESEN: ebenda **6**, 1135 (1952); N. H. CHRISTENSEN; ebenda **6**, 1555 (1952); E. A. POPENOE und V. DU VIGNEAUD: J. Biol. Chem. **205**, 133 (1953).
8. W. S. REITH u. N. M. WALDRON: Biochem. J. **56**, 116 (1954).
9. D. T. ELMORE und P. A. TOSELAND: J. Chem. Soc. **1954**, 4533.
10. S. W. FOX, T. L. HURST und K. F. ITSCHNER: J. Amer. Chem. Soc. **73**, 3573 (1951).
11. N. H. CHRISTENSEN: Acta Chem. Scand. **6**, 1555 (1952).
12. G. SCHRAMM und J. W. SCHNEIDER: Z. Naturforschg. **9b**, 209 (1954).
13. G. W. KENNER und H. G. KHORANA: J. Chem. Soc. **1952**, 2076.
14. J. LEONIS und A. L. LEVY: Bull. Soc. chim. biol. **33**, 779 (1951); J. LEONIS: Bull. Soc. chim. Belg. **61**, 524 (1952).
15. R. W. und A. D. HOLLEY: J. Amer. Chem. Soc. **74**, 1110 und 5445 (1952).
16. M. JUTISZ und W. RITSCHARD: Biochim. Biophys. Acta **17**, 548 (1955).
17. E. L. SMITH und R. L. HILL: 3. Cong. Internat. Biochim. Res. des Comm. **1955**, 9.
18. P. SCHLACK und W. KUMPF: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **154**, 125 (1926).
19. V. H. BAPTIST und H. B. BULL: J. Amer. Chem. Soc. **75**, 1727 (1953).

20. S. W. FOX u. a.: ebenda **77**, 3119 (1955).
21. G. W. KENNER, H. G. KHORANA und R. J. STEDMAN: J. Chem. Soc. **1953**, 673.
22. H. D. DAKIN und R. WEST: J. Biol. Chem. **78**, 91, 745, 757 (1928).
23. R. A. TURNER und G. SCHMERZLER: J. Amer. Chem. Soc. **76**, 949 (1954).
24. R. A. BOISSONNAS: Helv. chim. Acta **35**, 2226 (1952); Nature **171**, 304 (1953).
25. C. FROMAGEOT u. a.: Biochim. Biophys. Acta **6**, 283 (1950); **9**, 551 (1952); A. C. CHIBNALL und M. W. REES: Biochem. J. **48**, xlvii (1951)
W. GRASSMANN, H. HÖRMANN und H. ENDRES: Chem. Ber. **86**, 1477 (1953); **88**, 102 (1955). Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **296**, 208 (1954).
26. J. L. BAILEY: Biochem. J. **59**, 173 (1955).
27. E. WALDSCHMIDT-LEITZ und K. GAUSS: Chem. Ber. **85**, 352 (1952); Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **293**, 10 (1953).
28. J. I. HARRIS: Symp. on Peptide Chem. (The Chem. Soc. London) 1955, 71
29. F. WESSELY und Mitarbeiter: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **174**, 306 (1928); **180**, 64 (1929); Mh. Chem. **50**, 439 (1928).
30. E. FISCHER: Ber. **36**, 2094 (1903).
31. H. LEUCHS und Mitarbeiter: ebenda **40**, 3235 (1907); **41**, 2586 (1908); **58**, 1528 (1925).
32. F. WESSELY, K. SCHLÖGL und G. KORGER: Mh. Chem. **83**, 1156 (1952).
33. F. WESSELY, K. SCHLÖGL und E. WAWERSICH: ebenda **83**, 1426 (1952).
34. F. WESSELY, K. SCHLÖGL und E. WAWERSICH: ebenda **83**, 1439 (1952).
35. K. SCHLÖGL, A. SIEGEL und F. WESSELY: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **291**, 265 (1952).
36. K. SCHLÖGL: unveröffentlichte Versuche.
37. K. SCHLÖGL, F. WESSELY und E. WAWERSICH: Mh. Chem. **85**, 957 (1954).
38. S. AKABORI, K. OHNO und K. NARITA: Bull. Chem. Soc. Japan **25**, 214 (1952)
K. OHNO; J. Biochem. (Jap.) **40**, 621 (1953).
39. F. WESSELY, K. SCHLÖGL und E. WAWERSICH: Mh. Chem. **84**, 263 (1953).
40. K. SCHLÖGL und H. FABITSCHOWITZ: ebenda **84**, 937 (1953).
41. K. SCHLÖGL, F. WESSELY und H. WÖDICH: Mh. Chem. **87**, 425 (1956).

METHODS FOR ESTABLISHING THE STRUCTURE OF PEPTIDES

F. WESSELY

(Chemical Institute II, University, Vienna)

Received October 2, 1956

Summary

On the basis of the results of researches carried out in the last decade, methods are known which facilitate to solve problems appearing earlier not approximable. Although there are unsolved problems yet, the advances in the technique of methods promoted the preparation of homogeneous peptides. When establishing the structure of peptides, the first step is the qualitative and quantitative determination of their aminoacid composition. Physico-chemical or purely chemical methods may be used in detecting whether a peptide has a linear or cyclic structure. In the case of linear peptides the sequence of aminoacids is determined 1. by non-specific H^+ or OH^- hydrolysis or by the more specific enzymatic hydrolysis leading to partial degradation, or 2. by a stepwise degradation of peptides, starting at the amino end or the carboxylic end. Combination of both methods appear to be very successful. The method for establishing the structure as evolved by the author lends itself mainly to peptides of low molecular weight, where the N-aminoacids, the adjacent ones and the C-aminoacids are determined. The structure of tri- or tetrapeptides consisting of different aminoacids may be elucidated completely in this way, whereas with pentapeptides from 120 theoretically possible isomers 118 and with hexapeptides from 720 isomers 714 variations may be excluded by establishing the above mentioned three aminoacids. The technique of the method is described in detail.

О МЕТОДАХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРУКТУРЫ ПЕПТИДОВ

Ф. ВЕССЕЛИ

(Химический институт № 2 Университета г. Вена)

Поступило 2 октября 1956 г.

Резюме

Сегодня уже известны (особенно в результате исследований последнего десятилетия) методы, позволяющие решить много вопросов, приблизиться к которым раньше казалось невозможным. Правда имеются еще нерешенные проблемы, но с помощью, в первую очередь, прогресса методики стало возможным легче дойти до общих пептидов. При определении структуры пептидов первым шагом является качественное и количественное определения их аминокислотного состава. Существуют физико-химические и чисто химические методы для выяснения, каким является данный пептид, линейным или циклическим. В случае линейных пептидов последовательность аминокислот определяется следующим образом: либо 1. пептид подвергается частичному разложению путем неспецифического H^+ или OH^- гидролиза, или путем более специфического ферментного гидролиза; либо, 2. начиная с аминокислотного или карбоксильного конца пептид разлагается постепенно. Комбинация двух методов оказывалась весьма успешной. Метод для определения структуры, выработанный автором, является хорошо применимым для пептидов с малым молекулярным весом. Таким образом могут быть определены N-аминокислоты, соседние с ними аминокислоты и C-аминокислоты. Значит, этим методом структура три или тетрапептида, построенного из разных аминокислот, может быть выяснена однозначно, а в случае пентапептида из возможных 120 вариаций может быть исключено 118, при гексапептиде же из возможных 720 изомеров — 714.

Способ осуществления метода подробно излагается.

Prof. Dr. F. WESSELY Wien, IX. Währingerstr. 38.

ÜBER DIE WIRKUNG DER KATIONEN AUF DAS POLARISATIONSPOTENTIAL DER PLATINANODEN BZW. AUF DIE SAUERSTOFFÜBERSPANNUNG

T. ERDEY-GRÚZ und I. SAFARIK

(Institut für physikalische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 23. Oktober 1956*

Die elektrolytische Sauerstoffentwicklung bzw. die anodischen Oxydationsvorgänge sind in theoretischer wie auch in praktischer Hinsicht wichtig, ihr Mechanismus ist jedoch noch bis zur Zeit nicht genügend geklärt. Demzufolge sind wir auch über das Zustandekommen der Sauerstoffüberspannung noch nicht in jeder Hinsicht zufriedenstellend im Bilde, im Gegensatz zur Wasserstoffüberspannung, deren Theorie ausführlich bearbeitet ist. Diese Mängel sind außer den zahlreichen Umwandlungsmöglichkeiten der vorübergehend gebildeten Stoffe (z. B. OH-Radikale) in erster Linie darauf zurückzuführen, daß der frei werdende Sauerstoff sich auch an die Oberflächenatome der sonst indifferenten Elektroden (z. B. Platin) anlagert, und so kann der Anodenvorgang durch die gebildeten Adsorptionsschichten bzw. Oberflächenverbindungen in vielfältiger Weise beeinflußt werden.

Seitens einiger Forscher der Sauerstoffüberspannung (FOERSTER [1], BOWDEN [2], ISGARYSCHEW und Mitarbeiter [3], usw.) wurde die Meinung geäußert, daß die Sauerstoffentwicklung ein sekundärer Vorgang sei, der mit der Zersetzung der auf der Anodenoberfläche gebildeten Oxyde verknüpft ist. Andere Forscher (GLASSTONE und HICKLING [4], KLEMENC [5], WEISS [6], VOLTSCHKOWA und Mitarbeiter [7], BOCKRIS [8], BECK und MOULTON [9] und andere) suchten wiederum durch eine ausführlichere Analyse der Kinetik des Anodenvorganges den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt aufzufinden und so den Mechanismus des ganzen Vorganges zu klären. Obschon im Laufe der letzten Jahre viele Teilfragen geklärt wurden, steht ein umfassendes quantitatives Bild über die Sauerstoffüberspannung, das über den Mechanismus des Vorganges unter den verschiedenen Bedingungen Rechenschaft geben könnte, noch nicht zur Verfügung.

Auf Grund der bisherigen Untersuchungen dürfte kaum bezweifelt werden, daß der Mechanismus der elektrolytischen Sauerstoffentwicklung — und insbesondere die Natur des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes — in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen (Elektrodenmaterial, Zusammensetzung

* Vorgetragen von T. ERDEY-GRÚZ am 24. Mai 1957.

der Lösung, Elektrodenpotential, Stromdichte, usw.) verschiedenartig sei. Zur weiteren Klärung der Kinetik der Sauerstoffabscheidung muß somit die Wirkung der verschiedenen Faktoren auf die Sauerstoffüberspannung einem eingehenden Studium unterzogen werden.

Wie bekannt, stellt die Sauerstoffüberspannung einen wichtigen Faktor des Energiebedarfes zahlreicher Anodenvorgänge dar, und der Wirkungsgrad einiger Vorgänge wird vermutlich in einem höheren Maße, als es bisnun angenommen wurde, von der Sauerstoffüberspannung beeinflusst. Es ist z. B. bekannt, daß der Wirkungsgrad der elektrolytischen Darstellung der Persulfate bzw. des H_2O_2 durch die Gegenwart von Metallkationen in der Lösung erhöht wird [10]. Diese Erscheinung suchten ISGARYSCHEW und PETROWA [11] mit der durch die Metallkationen auf die Hydratation der Hydrosulfationen ausgeübten Wirkung zu erklären. Nach unserer Meinung kann jedoch bei der Erklärung dieser und auch der übrigen ähnlichen Erscheinungen die etwaige Änderung der Sauerstoffüberspannung nicht außer acht gelassen werden. Wird nämlich die Überspannung der Sauerstoffabscheidung durch die Metallkationen erhöht, so wird ein größerer Anteil des elektrischen Stromes in Richtung der Bildung von Perverbindungen gelenkt, wodurch der Wirkungsgrad dieses Vorganges erhöht wird. Dies schließt selbstverständlich die Möglichkeit nicht aus, daß der Mechanismus der Bildung von Perverbindungen durch diese Kationen auch unmittelbar beeinflusst wird.

Zur weiteren Klärung des Mechanismus der Anodenvorgänge wurden auch die Li^+ -, Na^+ -, K^+ -, NH_4^+ -, Mg^{2+} -, Zn^{2+} -, Al^{3+} -Ionen hinsichtlich ihrer auf das Polarisationspotential der Platinelektrode in Schwefelsäurelösung ausgeübten Wirkung einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Unsere Versuche wurden einerseits in Lösungen (1—2n Schwefelsäure) vorgenommen, in denen nicht einmal unter der Wirkung der mit einer verhältnismäßig großen Stromdichte vor sich gehenden Elektrolyse an der Anode Persulfate gebildet werden, andererseits wurde mit Lösungen von einer Konzentration (9n) gearbeitet, die die Bildung der Persulfate günstig beeinflusst. Einige orientierende Versuche wurden auch mit Nickelanoden und in Phosphorsäurelösungen durchgeführt.

Versuchsmethode

Das Polarisationspotential der Anode, in Abhängigkeit von der Stromdichte, wurde in der üblichen Weise bestimmt. Die Platindrahtanode mit einer kleinen, glatten Oberfläche von $0,1 \text{ cm}^2$ wurde mit Hilfe einer Glasröhre mit der in dieselbe Elektrolytlösung tauchenden Kathode von großer Oberfläche verbunden. Das Potential der Anode wurde (ohne Unterbrechung des Stromes) mit Hilfe einer LUGGINSchen Kapillare gegen eine $0,1\text{n}$ Kalomelektrode gemessen, die mittels einer, mit einem Glashahn verschließbaren dünnen Glasröhre, mit der Anode in Verbindung stand. Das bei einer Temperatur von $20,0^\circ \text{C}$ unmittelbar gemessene Polarisationspotential der Anode wurde auf eine Normalwasserstoffelektrode umgerechnet angegeben.

Da an einer frischen Elektrodenoberfläche sich das Polarisationspotential, bei konstanter Stromstärke, mit der Zeit beträchtlich ändert (offenbar als Folge der Ausbildung von Oberflächenoxiden), wurde die Anode vor Beginn der Meßserie mit einem $0,1 \text{ A cm}^2$ starken Strom eine Stunde hindurch polarisiert. Hierdurch bildet sich eine verhältnismäßig wohldefinierte Oxidschicht auf der Platinoberfläche aus. Das Polarisationspotential der auf diese Weise behandelten

Anoden änderte sich bei konstanter Stromdichte während der Zeitdauer des Versuches lediglich in unbedeutendem Maße und war etwa bis auf Centivolt reproduzierbar [12].

Es wurden zu unseren Versuchen sorgfältig gereinigte, chemisch reine Stoffe verwendet. Die Platinelektrode wurde mit konzentrierter Salpetersäure behandelt, die Nickelelektrode wurde durch glatte Vernickelung der Platinelektrode hergestellt.

Versuchsergebnisse

Die Versuche ergaben, daß bei unseren Versuchsbedingungen das Polarisationspotential der Anode (φ Volt gegen die Wasserstoffnormalelektrode) in

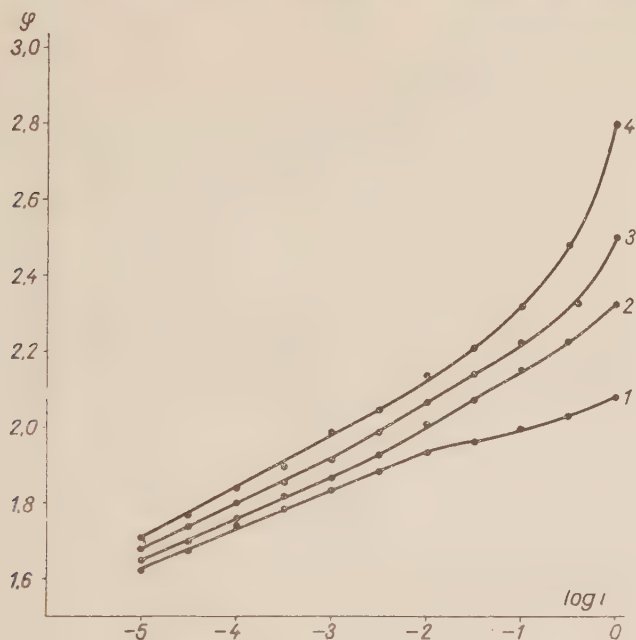


Abb. 1. Kurve 1: $2n \text{ H}_2\text{SO}_4$, $b_1 = 0,104$; Kurve 2: $5n \text{ H}_2\text{SO}_4$, $b_2 = 0,113$; Kurve 3: $7n \text{ H}_2\text{SO}_4$, $b_3 = 0,124$; Kurve 4: $9n \text{ H}_2\text{SO}_4$, $b_4 = 0,136$

allen Lösungen eine annähernd lineare Funktion des Logarithmus der Stromdichte ($i \text{ A/cm}^2$) darstellt, insofern die Stromdichte den Wert von 10^{-2} — 10^{-1} A/cm^2 nicht überschreitet:

$$\varphi = A + b \cdot \log i \quad (1)$$

wobei A und b von der Stromdichte unabhängige Konstanten darstellen. Der Wert des Polarisationspotentials sowie die Richtungskonstante der Geraden

$$b = \Delta \varphi / \Delta \log i \quad (2)$$

hängt von der Konzentration der Schwefelsäure sowie von der Gegenwart fremder Kationen ab. In reinen Schwefelsäurelösungen (siehe Abb. 1 und Tabelle I)

Tabelle I

Die Änderung des Polarisationspotentials und der Konstante b mit der Konzentration der reinen Schwefelsäure

Konz. der H ₂ SO ₄	η Volt bei				b
	10— ⁵	10— ⁴	10— ³	10— ²	
	A/cm ² Stromdichte				
2n	1,62	1,73	1,83	1,93	0,101
5n	1,65	1,76	1,87	2,01	0,113
7n	1,68	1,80	1,92	2,07	0,124
9n	1,71	1,84	1,98	2,14	0,136

nehmen die Werte von η und b mit der Erhöhung der Konzentration zu, in genügender Übereinstimmung mit den neuesten Untersuchungen von ISGARYSCHEW und JEFIMOV [13].

Überschreitet die Stromdichte den Wert von 10^{-2} — 10^{-1} A/cm², so ändert sich das Polarisationspotential steiler, als es der Gleichung (1) entsprechen würde. Eine Ausnahme hiervon bildet unter den untersuchten Lösungen lediglich die 2n Lösung, in der sich das Polarisationspotential in geringerem Maße ändert, als es dem linearen Zusammenhange entsprechen würde.

Zur Untersuchung der Wirkung der Kationen wurde das Polarisationspotential der Anode in solchen Lösungen gemessen, die außer Schwefelsäure auch noch Lithium-, Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Magnesium-, Zink- bzw. Aluminiumsulfat enthielten. Um die etwaige Wirkung der Sulfationen (bzw. die der Gesamtelektrolytkonzentration) zu eliminieren, wurden die in reiner 2n Schwefelsäure gemessenen Werte mit den Polarisationspotentialen solcher Salzlösungen verglichen, die in Bezug auf die Schwefelsäure und das Salz gleicherweise 1n konzentriert waren. In den Lösungen höherer Konzentration wurden hingegen die in reiner 9n Schwefelsäure gemessenen Potentialwerte mit denen solcher Salzlösungen verglichen, die außer der 9n Schwefelsäure noch das entsprechende Salz in einer Konzentration von 1n enthielten.

In den 1 + 1n Lösungen (siehe Abb. 2 und 3) weist das Polarisationspotential der Anode einen positiveren Wert auf, als bei gleicher Stromdichte in reiner Schwefelsäurelösung. In der potentialerhöhenden Wirkung der einzelnen Ionen gilt folgende Rangordnung



Die Änderung des Polarisationspotentials gegen den in der reinen Schwefelsäure beobachteten Wert, beträgt im linearen Bereich 0,07—0,02 Volt (Tabelle II), sie wächst jedoch bei hohen Stromdichten bis zu 0,6 Volt an. Der Koeffizient b der Gleichung (1) (der unter den gegebenen Bedingungen dem Koeffizienten

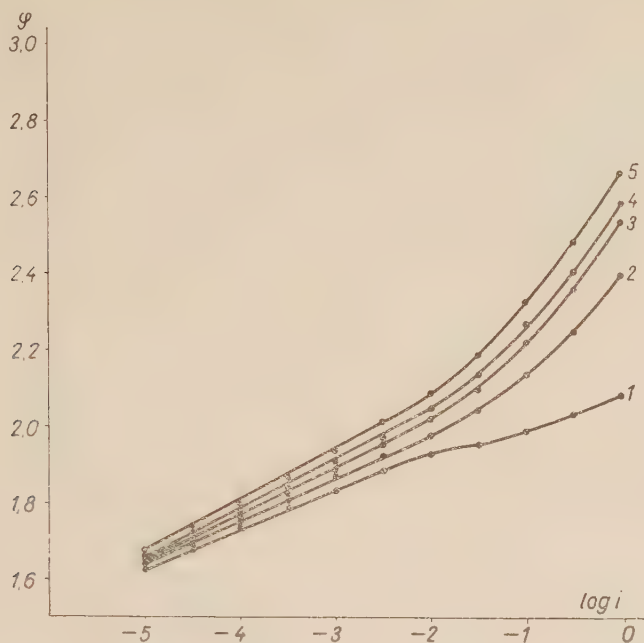


Abb. 2. Kurve 1: $2n \text{ H}_2\text{SO}_4$, $b_1 = 0,106$; Kurve 2: $1n \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1n \text{ Li}_2\text{SO}_4$, $b_2 = 0,118$; Kurve 3: $1n \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1n \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $b_3 = 0,125$; Kurve 4: $1n \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1n (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $b_4 = 0,128$; Kurve 5: $1n \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1n \text{ K}_2\text{SO}_4$, $b_5 = 0,135$

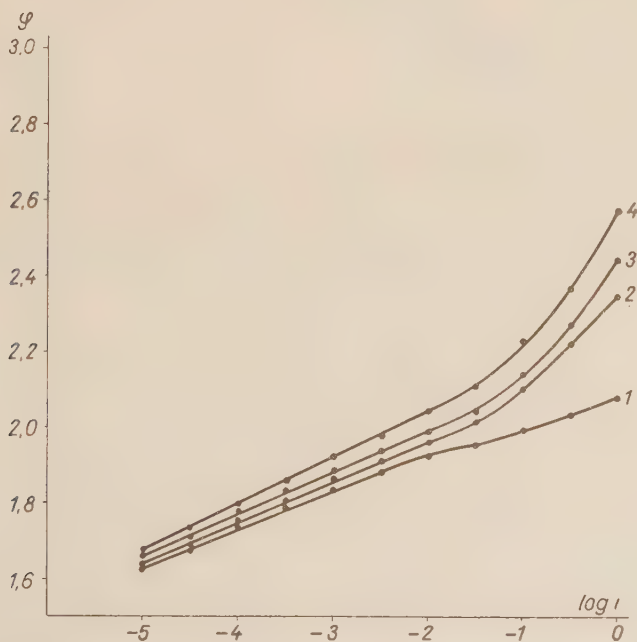


Abb. 3. Kurve 1: $2n \text{ H}_2\text{SO}_4$, $b_1 = 0,106$; Kurve 2: $1n \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1n \text{ MgSO}_4$, $b_2 = 0,108$; Kurve 3: $1n \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1n \text{ ZnSO}_4$, $b_3 = 0,112$; Kurve 4: $1n \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1n \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $b_4 = 0,123$

b der TAFELSchen Gleichung entspricht) ist im allgemeinen um so größer d. h., der lineare Teil der Polarisationskurve verläuft um so steiler, je größer die polarisationserhöhende Wirkung ist. Ab einer Stromdichte von 10^{-2} — 10^{-1} A/cm² wächst das Polarisationspotential in der Gegenwart von Metallkationen in einem wesentlich höheren Maße mit der Stromdichte an, als in reiner Schwefelsäure.

In den 9 + 1n Lösungen wird das Polarisationspotential durch die Metallkationen in ähnlicher Weise, doch in einem etwas geringerem Maße als in den

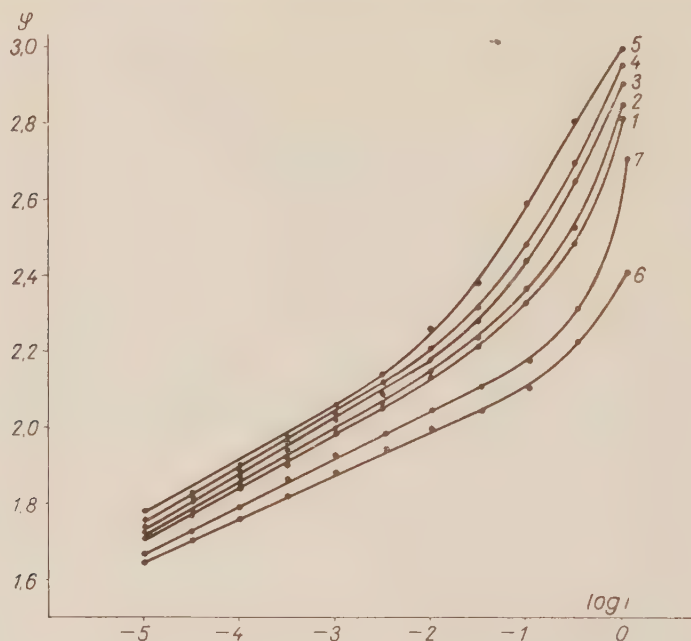


Abb. 4. Kurve 1: $9n \text{ H}_2\text{SO}_4$, $b_1 = 0,141$; Kurve 2: $9n \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1n \text{ Li}_2\text{SO}_4$, $b_2 = 0,143$; Kurve 3: $9n \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1n \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $b_3 = 0,148$; Kurve 4: $9n \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1n (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $b_4 = 0,147$; Kurve 5: $9n \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1n \text{ K}_2\text{SO}_4$, $b_5 = 0,147$; Kurve 6: $2n \text{ H}_3\text{PO}_4$, $b_6 = 0,115$; Kurve 7: $1n \text{ H}_3\text{PO}_4 + 1n \text{ KH}_2\text{PO}_4$, $b_7 = 0,125$

verdünnteren Lösungen erhöht (siehe Abb. 4 und 5, sowie Tabelle II). Der Wert von b ist in den konzentrierteren Lösungen höher als in den verdünnteren, er wächst jedoch unter der Wirkung der Metallkationen in geringerem Maße an. Ab einer Stromdichte von etwa 10^{-2} A/cm² nimmt das Polarisationspotential in diesen Lösungen in einem ebenfalls höheren Maße zu, als es dem linearen Zusammenhang entsprechen würde. Die Wirkung der Kationen auf diesem Gebiete ist jedoch wesentlich kleiner als in den verdünnteren Lösungen (so wird z. B. das Polarisationspotential bei einer Stromdichte von 1 A/cm² durch die K⁺-ionen nur um 0,2 Volt erhöht gegen die Erhöhung von 0,6 Volt, die in den verdünnteren Lösungen zu beobachten ist).

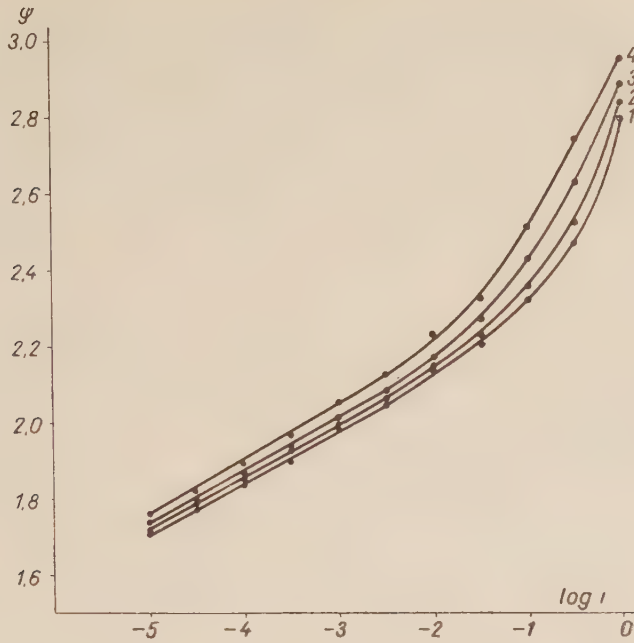


Abb. 5. Kurve 1: $9n \text{ H}_2\text{SO}_4$, $b_1 = 0,141$; Kurve 2: $9n \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1n \text{ MgSO}_4$, $b_2 = 0,139$; Kurve 3: $9n \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1n \text{ ZnSO}_4$, $b_3 = 0,140$; Kurve 4: $9n \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1n \text{ Al}(\text{SO}_4)_3$, $b_4 = 0,151$

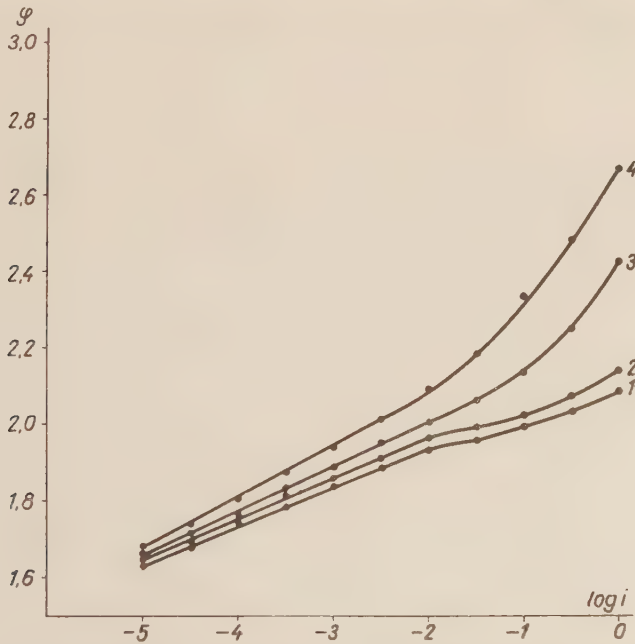


Abb. 6. Kurve 1: $2n \text{ H}_2\text{SO}_4$, $b_1 = 0,106$; Kurve 2: $1n \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0,01n \text{ K}_2\text{SO}_4$, $b_2 = 0,106$; Kurve 3: $1n \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0,1n \text{ K}_2\text{SO}_4$, $b_3 = 0,106$; Kurve 4: $1n \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1n \text{ K}_2\text{SO}_4$, $b_4 = 0,132$

Um eine erste Orientierung zu gewinnen, wurde die Wirkung der Konzentration der Kaliumionen auf das Polarisationspotential der Anode untersucht. Wie aus Abb. 6 zu entnehmen ist, wird das bei der gleichen Stromdichte gemessene Anodenpotential mit der Zunahme der Konzentration immer positiver, und parallel damit nimmt auch der Wert von b zu. Es scheint (siehe Abb. 7), daß das Polarisationspotential der Anode (bei gleicher, doch bei einer geringeren als 10^{-2} A/cm² Stromdichte) mit dem Logarithmus der Metallionenkonzen-

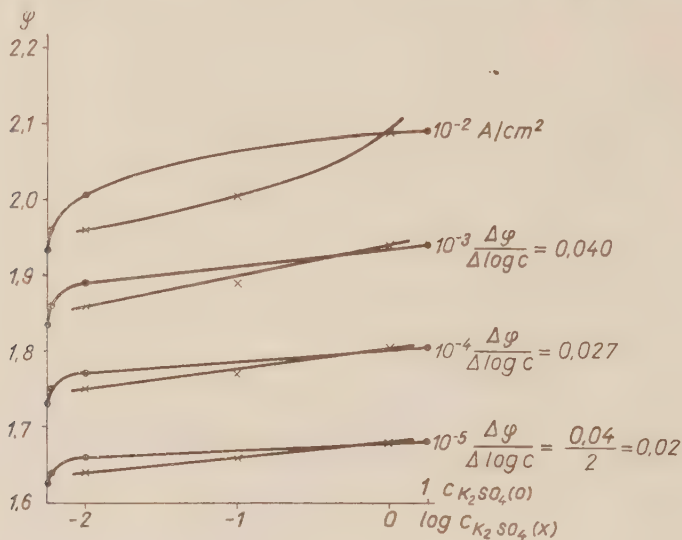


Abb. 7. 1n H₂SO₄ + c n K₂SO₄

tration linear anwächst, und der Wert des Quotienten $\Delta\psi/\Delta\log c_K$ um so höher liegt, je größer die Stromdichte ist. Die Wirkung der Kationenkonzentration muß jedoch noch einer eingehenderen Untersuchung unterzogen werden.

Die Polarisationskurve wurde auch in den 1n Lösungen der säurefreien Sulfate der untersuchten Metallkationen festgestellt. Wie aus den Abb. 8 und 9 zu entnehmen ist, verläuft die halbiogaritmische Polarisationskurve bei niedrigen Stromdichten auch in säurefreien Lösungen linear, und der Wert von b ist in der Gegenwart der einwertigen Kationen, innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler, mit dem in reiner Schwefelsäure gemessenen Wert identisch (siehe Tabelle I und II).

In reinen Salzlösungen der mehrwertigen Kationen ist jedoch der Wert von b wesentlich höher als in Gegenwart von 1n Schwefelsäure, und beträgt ungefähr ebensoviel wie in der 9n konzentrierten schwefelsauren Lösung des Metallkations.

Es wurden auch orientierende Versuche zur Klärung der Frage durchgeführt, ob die polarisationserhöhende Wirkung der Kationen nicht etwa durch

Tabelle II

Rangordnung der Radien und der polarisationserhöhenden Wirkungen der Kationen
(Die Polarisationsdifferenzen beziehen sich auf eine Stromdichte von $i = 10^{-4}$ A/cm²)

In H ₂ SO ₄ + — In Salzlösung	$\Delta\varphi$ im Ver- gleich mit einer reinen 2n H ₂ SO ₄ - Lösung, V	b	In 9n H ₂ SO ₄ + — In Sulfat- lösung	$\Delta\varphi$ Im Vergl. mit einer reinen 9n H ₂ SO ₄ , V	b	In reiner In Sulfat- lösung	$\Delta\varphi$ In Vergl. mit einer reinen In H ₂ SO ₄ - lösung	b	Ion	Radius, Å
K	0,073	0,135	K	0,060	0,147	K ⁺	0,030	0,139	NH ₄ ⁺	1,43
Al ³	0,068	0,123	Al ³	0,055	0,151	Al ³⁺	0,020	0,147	K ⁺	1,33
NH ₄ ⁺	0,048	0,128	NH ₄ ⁺	0,047	0,147	NH ₄ ⁺	0,000	0,127	Na ⁺	0,95
Zn ²⁺	0,046	0,112	Zn ²⁺	0,030	0,140	Zn ²⁺	—0,020	0,138	Zn ²⁺	0,74
Na	0,028	0,125	Na	0,030	0,148	Na ⁺	—0,020	0,123	Mg ²⁺	0,65
Mg ²⁺	0,022	0,108	Mg ²⁺	0,015	0,139	Mg ²⁺	—0,045	0,133	Li ⁺	0,60
Li	0,018	0,118	Li	0,015	0,143	Li ⁺	—0,040	0,119	Al ³⁺	0,50
reine Säure		0,106	reine Säure		0,141					

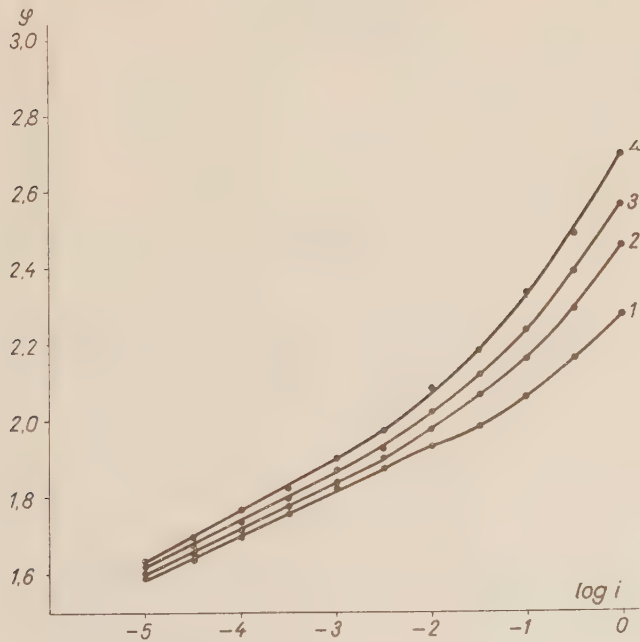


Abb. 3. Kurve 1: In Li₂SO₄, $b_1 = 0,119$; Kurve 2: In Na₂SO₄, $b_2 = 0,123$; Kurve 3: In (NH₄)₂SO₄, $b_3 = 0,127$; Kurve 4: In K₂SO₄, $b_4 = 0,139$

die Oberflächeneigenschaften der glatten Platinelektrode bestimmt sei. Aus diesem Grunde wurde die Polarisationskurve an einer platinieren Platin- sowie einer Nickelelektrode in reiner 9n Schwefelsäure, weiterhin in Gegenwart von In Kaliumsulfat ermittelt. Wie aus der in Abb. 10 zusammengefaßten Ergebnissen ersichtlich ist, wird das Polarisationspotential durch die Kaliumionen auch an einer Nickelelektrode erhöht. Die halblogarithmische Polarisationskurve ver-

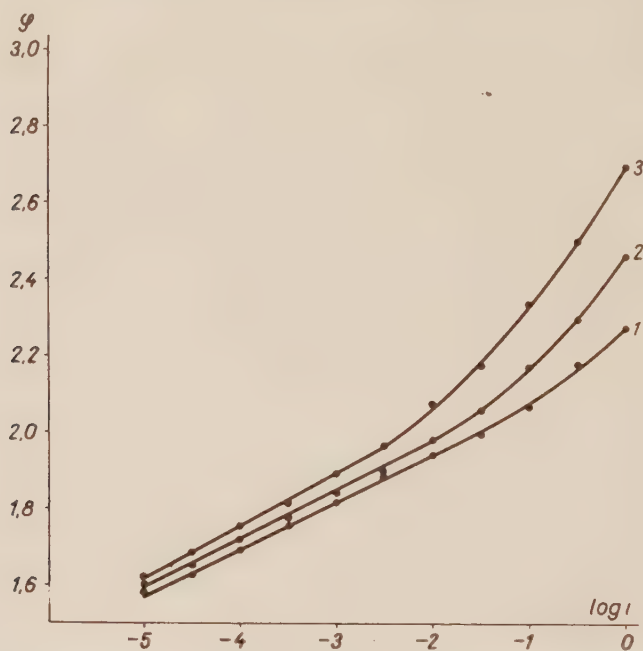


Abb. 9. Kurve 1: $\ln \text{MgSO}_4$, $b_1 = 0,133$; Kurve 2: $\ln \text{ZnSO}_4$, $b_2 = 0,138$; Kurve 3: $\ln \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $b_3 = 0,147$

läuft bei geringen Stromdichten auch an der Nickelelektrode annähernd linear, und der Wert des Koeffizienten b (in reiner Säure ist $b = 0,137$, in Gegenwart von Kaliumionen $b = 0,141$) weicht von dem der glatten Platinelektrode entsprechenden Wert kaum ab. Freilich ist das Polarisationspotential an der Nickelelektrode geringer als an der Platinelektrode, entsprechend der bekannten Tatsache, daß die Überspannung der Sauerstoffabscheidung an einer Nickelelektrode geringer ist als an einer Platinelektrode.

Die Anodenpolarisation erhöhende Wirkung der Kaliumionen tritt auch an der platinieren Platinlektrode auf (siehe Abb. 10). Da die Stromdichte der platinieren Elektrode lediglich auf Grund der Größe der scheinbaren Oberfläche berechnet werden konnte, vermochten wir nicht zu entscheiden, ob die Abnahme des Polarisationspotentials ausschließlich auf die Erhöhung der wahren Oberfläche

zurückzuführen sei, oder aber auch eine von der Veränderung der Oberflächenqualität herrührende Wirkung vorliege. Es steht allerdings fest, daß die Polarisation durch die Kaliumionen auch an einer platinieren Oberfläche erhöht wird. Die Funktion $\varphi \sim b \cdot \log i$ weicht indessen von der Geraden auch bei geringen Stromdichten merklich ab, und in dieser Erscheinung spielt aller Wahrscheinlichkeit nach auch der Umstand eine Rolle, daß die Diffusionsverhältnisse in

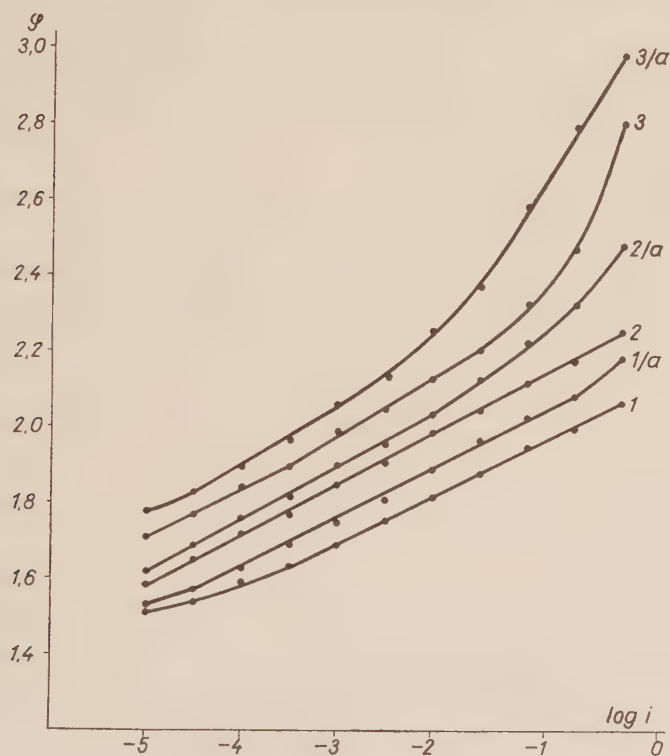


Abb. 10. Kurve 1: $9n \text{ H}_2\text{SO}_4$ mit platinierter Platinelektrode, $b_1 = 0,135$; Kurve 1a: $9n \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1n \text{ K}_2\text{SO}_4$ mit platinierter Platinelektrode, $b_{1a} = 0,132$; Kurve 2: $9n \text{ H}_2\text{SO}_4$ mit Nikkелеlektrode, $b_2 = 0,141$; Kurve 2a: $9n \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1n \text{ K}_2\text{SO}_4$ mit Nikkелеlektrode, $b_{2a} = 0,137$; Kurve 3: $9n \text{ H}_2\text{SO}_4$ mit glatter Platinelektrode, $b_3 = 0,105$; Kurve 3a: $9n \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1n \text{ K}_2\text{SO}_4$ mit glatter Platinelektrode, $b_{3a} = 0,089$

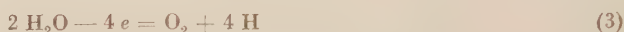
den die Elektrode umgebenden Schichten infolge der schwammigen Natur der Oberfläche verwickelter werden.

Die Anodenpolarisation erhöhende Wirkung der Kaliumionen ist keineswegs an die Gegenwart von Sulfationen gebunden. In Gegenwart von Kaliumionen wächst das Polarisationspotential im Vergleich mit dem in reiner Säure zu beobachtenden Wert auch in Phosphorsäurelösung (siehe die Kurven 6. und 7. der Abb. 4). Übrigens ist das Polarisationspotential in Phosphorsäure-

lösung dem in Schwefelsäurelösung annähernd gleich (vergleiche die Abb. 2 und 4), der Wert der Konstante b ist jedoch in reiner Phosphorsäure etwas höher ($b = 0,115$) als in Schwefelsäure von der gleichen Normalität.

Diskussion der Ergebnisse

Die Form der Polarisationskurven weist darauf hin, daß unter unseren Versuchsbedingungen der Reaktionsmechanismus des Anodenvorganges mit der Zunahme der Polarisation verändert wird. Der bei geringen Stromdichten zu beobachtende lineare Anteil der Polarisationskurve⁽¹⁾ entspricht im Sinne der Bruttogleichung



einer von den Wassermolekülen herrührenden Sauerstoffentwicklung. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt besteht vermutlich in dem Elektronenübergang von den an der Fläche der Elektrode adsorbierten Wassermolekülen auf die Elektrode:



Die äußerst reaktionsfähigen Hydroxylradikale dürften unter Sauerstoffentwicklung rasch weiterreagieren, vielleicht unter Mitwirkung der Oberflächenoxyde der Elektrode.*

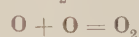
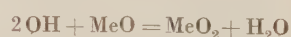
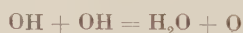
Bei größeren Stromdichten — ab etwa einem Anodenpotential von 1.9—2.0 Volt — verläuft die Polarisationskurve steiler. Dies weist darauf hin, daß der bisherige Reaktionsmechanismus eine, der gegebenen Stromdichte entsprechende, Reaktionsgeschwindigkeit nicht mehr zu sichern vermag und somit eröffnet sich auch eine höhere Aktivierungsenergie erfordernder Reaktionsweg. Dies wird durch die Erhöhung des Potentials ermöglicht. Es muß für sich untersucht werden, ob der neue Weg ebenfalls zu einer Sauerstoffentwicklung oder aber zu anderen Endprodukten führt. In den konzentrierten Schwefelsäurelösungen werden auf diesem Wege Persulfationen gebildet. In den verdünnteren Lösungen bedarf es noch einer Klärung dieser Frage.

* Der Mechanismus der durch die Hydroxylradikale eingeleiteten Reaktionen kann sich verschiedenartig gestalten. So können z. B. folgende Reaktionen vor sich gehen:

I.

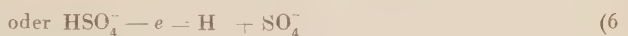
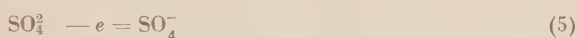
II.

III.



(Mit MeO wird das sich an der Elektrode bildende Oberflächenoxyd bezeichnet.)

In der durch die Zunahme der Stromdichte bzw. die des Anodenpotentials bedingten Veränderung des Reaktionsmechanismus spielt auch der Umstand eine Rolle, daß an der positiv beladenen Elektrodenoberfläche außer den Wassermolekülen auch Sulfat- bzw. Hydrosulfationen adsorbiert werden. Mit der Zunahme der anodischen Polarisation, d. h. mit dem Positiverwerden des Elektrodenpotentials, nimmt die Adsorption der negativ geladenen Sulfat- bzw. Hydrosulfationen rapider zu, als die der dipolartigen Wassermoleküle. Demzufolge werden die Wassermoleküle mit der Zunahme der anodischen Polarisation durch die Sulfationen immer mehr von der Elektrodenoberfläche verdrängt, und bei einem, von den Versuchsbedingungen abhängigen Elektrodenpotential wird die Konzentration der Wassermoleküle an der Oberfläche nicht mehr genügen, um die zur Erhaltung der entsprechenden Stromdichte erforderliche Geschwindigkeit der Reaktion (1) zu sichern. Die, durch die gegebene Stromdichte erforderliche Geschwindigkeit des Elektronenüberganges kann nur auf solche Weise gesichert werden, daß sich neben der Sauerstoffentwicklung aus den Wassermolekülen auch ein neuer Elektrodenvorgang in Gang setzt. Auf Grund der Untersuchungen von FRUMKIN und Mitarbeitern [14] sowie von JEFIMOV, ISGARYSCHEW [15] und Anderen besteht ein solcher Vorgang, unter entsprechenden Bedingungen, in der unmittelbaren Elektronenübergabe der Anionen:



Die Oxydation der Anionen bedarf einer größeren Energie als die Zersetzung der Wassermoleküle, das heißt aber, daß zur Erhaltung der gegebenen Stromdichte ein positiveres Elektrodenpotential erfordert wird. Unter diesen Bedingungen wächst das Polarisationspotential der Anode rapider an, als es dem linearen Zusammenhange entspricht.

Die voranstehenden Ausführungen können auch unmittelbar bestätigt werden: wird eine reine 2n Schwefelsäurelösung mit einem Strom von 1 A/cm² elektrolisiert, so wird durch die Anodenlösung aus einer Kaliumjodidlösung auch nach einer anhaltenden Elektrolyse kein Jod ausgeschieden, ein Zeichen dafür, daß in der Lösung keine Perverbindungen vorhanden sind. Auch wird kein Jod in einer 9n Schwefelsäurelösung ausgeschieden, wenn die Elektrolyse unter Bedingungen, die dem linearen Teil der Polarisationskurve entsprechen, vor sich geht. Erfolgt jedoch die Elektrolyse in einer 9n Schwefelsäurelösung unter Bedingungen, bei welchen das Polarisationspotential positiver ist als der dem linearen Zusammenhang entsprechende Wert, so kann die Gegenwart der Perverbindungen, wie oben angegeben, nachgewiesen werden.

Das Polarisationspotential der Anode ist bei gegebener Stromdichte umso positiver, je höher die Konzentration der Schwefelsäure, das heißt, je geringer

die relative Menge des Wassers ist. Dies entspricht dem Umstand, daß der Anodenvorgang von den Wassermolekülen ausgeht. Bei geringen Stromdichten nimmt das Polarisationspotential mit der Schwefelsäurekonzentration annähernd linear zu, um bei höheren Stromdichten noch rapider anzusteigen (siehe Abb. 11).

Wenn dergeschwindigkeitsbestimmende (d. h. mit der geringsten Geschwindigkeit verlaufende) Schritt der Sauerstoffentwicklung der Elektronenübergang nach (4) ist, so wird im Sinne der Theorie der Kinetik der Elektrodenvorgänge

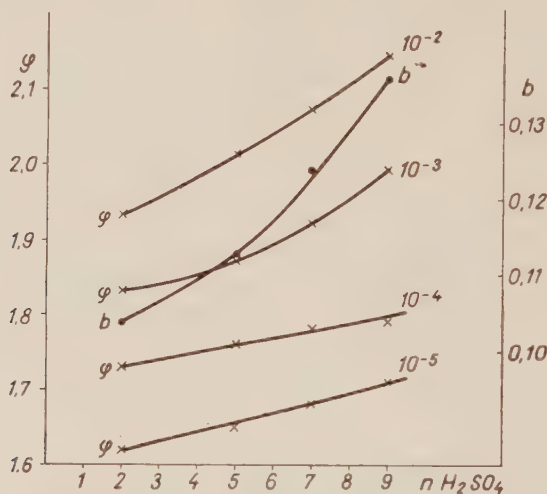


Abb. 11

[16] die Geschwindigkeit des Vorganges, d. h. die Stromdichte an der Anode durch die Formel

$$i = k c e^{\frac{\beta F (\varphi - \psi_1)}{RT}} \quad (8)$$

ausgedrückt, wo k eine Konstante und c die Konzentration an der Elektrodenoberfläche derjenigen Komponente der Lösung bedeutet, von der der Elektronenübergang unmittelbar erfolgt. Durch φ wird das Elektrodenpotential gegen das Innere der Lösung, durch ψ_1 der Potentialfall in dem diffusen Teil der an der Anodenoberfläche sich ausbildenden Doppelschicht* bezeichnet ($\varphi - \psi_1$ stellt also den Potentialfall in der an der Anodenoberfläche unmittelbar adsorbierten Schicht dar). β ist ein Faktor, der den Zusammenhang zwischen dem Potential und der durch den Elektronenübergang bedingten Aktivierungsenergie bestimmt

* Nach der Theorie von STERN [17] stellt ψ_1 das Potential derjenigen Schicht gegen das Innere der Lösung dar, die durchschnittlich in einem Abstand eines Molekülradius von der Elektrodenoberfläche liegt. Wenn keine spezifische Adsorptionskräfte wirken, so hängt ψ_1 außer der Wertigkeit nur von der Gesamtkonzentration des Elektrolyten ab.

$(0 < \beta < 1)^*$. Aus obiger Gleichung ergibt sich das Polarisationspotential der Anode als

$$\varphi = a - \frac{RT}{\beta F} \ln c + \psi_1 + \frac{RT}{\beta F} \ln i \quad (9)$$

wobei das von c , ψ_1 und i unabhängige Glied mit a bezeichnet wurde.

φ stellt eigentlich das Potential des Elektrodenmetalls gegen das Innere der Lösung dar. Da jedoch vom Standpunkte der hier behandelten Fragen lediglich nur die Änderungen von φ von Interesse sind, kann an Stelle von φ das gegen die Wasserstoffnormalelektrode gemessene Anodenpotential eingesetzt werden. Nach Übergang zu den Briggsschen Logarithmen wird bei Zimmertemperatur

$$\varphi = a - \frac{0,058}{\beta} \log c + \psi_1 + \frac{0,058}{\beta} \log i. \quad (10)$$

Die Richtungstangente der Polarisationskurve der Anode ergibt sich als

$$b = \frac{\Delta \varphi}{\Delta \log i} = \frac{2,30 RT}{\beta F} = \frac{0,058}{\beta}. \quad (11)$$

Weisen die Kurven der potentiellen Energien der Zustände vor und nach dem Elektronenübergang (die Energie wird als Funktion des Abstandes von der Elektrodenoberfläche aufgetragen) in der Nähe ihres Schnittpunktes die gleiche Neigung auf, das heißt, daß die Doppelschicht von diesem Standpunkt aus energetisch symmetrisch ist, so ist $\beta = 0,5$ und $b = 0,116$. Durch die energetische Veränderung der Oberflächenschicht wird der Wert von β — in Abhängigkeit von der Eigenart dieser Veränderung — erhöht oder erniedrigt.

Hinsichtlich der Abhängigkeit des Polarisationspotentials von der Konzentration des im geschwindigkeitsbestimmenden Vorgange aktiven Stoffes muß in Betracht gezogen werden, daß c die Konzentration dieses Stoffes an der Elektrodenoberfläche, d. h. in der Adsorptionsschicht bedeutet. Da es sich um die Adsorption und Verdrängung von Ionen bzw. Dipolen handelt, hängt die Oberflächenkonzentration nicht allein von der Konzentration dieses Stoffes in der Lösung, vielmehr auch vom Elektrodenpotential und der Struktur der Doppelschicht ab.

* Im Sinne der Kinetik der langsam verlaufenden Elektrodenvorgänge besteht zwischen der Aktivierungsenergie des geschwindigkeitsbestimmenden elektrochemischen Stadiums (w) und dem Elektrodenpotential der folgende Zusammenhang:

$$\Delta w = -\beta F \Delta(\varphi - \psi_1),$$

wobei der Wert von β durch die energetische Struktur der Doppelschicht, mithin im wesentlichen durch die Form bestimmt wird, die die Kurve der potentiellen Energie des Zustandes vor und nach dem Elektronenübergang aufweist. Sind diese beiden Potentialkurven in der Nähe ihres Schnittpunktes symmetrisch, so ist $\beta = 0,5$.

In reiner Schwefelsäurelösung wächst auch der Wert von b bei Erhöhung der Konzentration parallel mit dem bei gleichen Stromdichten gemessenen Polarisationspotential der Anode (siehe Abb. 1). In einer reinen 2n Schwefelsäurelösung beträgt der Wert von b 0,101, während in einer 9n Schwefelsäurelösung $b = 0,139$ wird. Dies weist darauf hin, daß mit der Abnahme der Oberflächenkonzentration des Wassers unter der Wirkung der adsorbierten Anionen (was auch eine Deformation der Wassermoleküle und die Veränderung ihrer gegenseitigen Beziehung zur Folge hat) die energetische Struktur der Doppelschicht sich verändert, und damit im Zusammenhang der Wert von β von 0,50 auf 0,43 abnimmt.

Bei unseren mit den metallkationenhaltigen Lösungen durchgeführten Versuchen war die Änderung des Polarisationspotentials nahe gleich der der Überspannung, da unter unseren Versuchsbedingungen das reversible Potential der Sauerstoffentwicklung in den miteinander verglichenen Lösungen sich nicht merklich ändert.

Die Ursache der polarisationserhöhenden Wirkung der Metallkationen muß in erster Linie in der Veränderung der Struktur der in der Lösung befindlichen Belegung der Doppelschicht gesucht werden. Die polarisationserhöhende Wirkung der Kaliumionen tritt an den glatten und platinieren Platin Elektroden sowie an der Nickelelektrode gleicherweise auf (siehe Abb. 10), obgleich die Überspannung der Sauerstoffentwicklung an der Nickelelektrode gering, an der Platinelektrode hingegen verhältnismäßig groß ist. Dies weist darauf hin, daß die Ursache der Wirkung der Kationen nicht in der Metalloberfläche, sondern in der Lösung zu suchen ist.

An einer Nickel- und einer platinieren Platin Elektrode wird die Polarisation durch die Kaliumionen in einem etwas höheren Maße erhöht als an der glatten Platin Elektrode. Es muß weiteren Versuchen überlassen werden, die Frage zu klären, ob dies auf die Natur der Elektrodenoberfläche oder aber darauf zurückzuführen sei, daß an den beiden vorerwähnten Elektroden bei gleicher Stromdichte ein wesentlich geringeres Anodenpotential vorherrscht. Eine Differenz in dem Polarisationspotential kann nämlich auch die die Struktur der Doppelschicht verändernde Wirkung der Metallkationen beeinflussen.

Die Zunahme der Überspannung durch die Wirkung der Metallkationen kann nach (10) nicht die Folge einer solchen Veränderung des ψ_1 -Potentials sein, die — im Sinne der STERNschen Theorie [17] — allein von der Veränderung der Gesamtkonzentration des Elektrolyten herrührt. Bei unseren mit den 2n Lösungen durchgeführten Versuchen waren nämlich die Gesamtkonzentrationen der Elektrolyte miteinander identisch, und die untersuchten Kationen werden an den Elektroden spezifisch nicht adsorbiert. In den konzentrierteren Lösungen ist hingegen (infolge der Verengung des diffusen Anteils der Doppelschicht) ψ_1 gering, und eine etwaige Veränderung des ψ_1 -Potentials kann keine beträchtliche Folge haben.

Der Grund der beobachteten Änderung muß somit in einer anders gearteten Wandlung der energetischen Struktur der Doppelschicht liegen. Hierfür spricht auch der Umstand, daß mit der durch die Metallkationen bedingten Zunahme der Überspannung der Wert des Koeffizienten b zunimmt (siehe Tabelle II). Der Wert von b nimmt, von $b = 0,106$ in reiner $2n$ Schwefelsäurelösung, bis zu einem K_2SO_4 -haltigen Lösung entsprechenden Wert von $b = 0,135$ zu. Im Sinne von (11) bedeutet dies, daß der von der energetischen Struktur der Doppelschicht abhängige Wert von β , von $\beta = 0,55$ bis $\beta = 0,43$ abnimmt. In reinen Salzlösungen ist diese Abnahme noch größer: in einer Aluminiumsulfatlösung, entsprechend dem Wert von $b = 0,147$, ist $\beta = 0,39$. In den $9n$ Lösungen ist die Änderung von β geringer: von einem der reinen Schwefelsäure entsprechenden Wert: $\beta = 0,41$ sinkt er in der Gegenwart von Kalium- bzw. Aluminiumionen auf $\beta = 0,39$ ab. Alldies spricht dafür, daß von dem Gesichtspunkte der Aktivierungsenergie des Elektronenüberganges die energetische Struktur der an der Anodenoberfläche sich ausbildenden Doppelschicht durch die Metallkationen verändert wird. Dies kann freilich auch eine Änderung des ψ_1 -Potentials zur Folge haben.

Aus der polarisationserhöhenden Wirkung der Metallkationen muß daher gefolgert werden, daß die letzteren in die Doppelschicht eingebaut werden, und deren Struktur verändern. Unter unseren Versuchsbedingungen liegt ein verhältnismäßig hohes Anodenpotential vor, und die Elektrode besitzt eine beträchtliche positive Oberflächenladung. Hierdurch wird es äußerst unwahrscheinlich, daß die Metallkationen in der die Elektrodenoberfläche unmittelbar berührenden Schicht adsorbiert werden, ein Vorgang, der allein unter der Wirkung von so starken chemischen Adsorptionskräften vor sich gehen könnte, wofür keine Beobachtung vorliegt.

Nach unserer Meinung werden die Kationen durch die Vermittlung derjenigen Anionen in die Doppelschicht eingebaut, die unmittelbar an der Elektrodenoberfläche adsorbiert werden. Diese Kationen befinden sich daher größtenteils in der von der Oberfläche gerechneten zweiten oder noch entfernteren Schicht, das heißt, also in dem diffusen Teil der Doppelschicht. Ihre Wirkung besteht mutmaßlich darin, daß sie stärker als die Hydroxoniumionen von den an der Elektrodenoberfläche adsorbierten Sulfat- bzw. Hydrosulfationen adsorbiert werden (auch der Umstand spricht hierfür, daß die Sulfate verglichen mit der Schwefelsäure eine geringere Löslichkeit besitzen). Die Bindung der adsorbierten Wassermoleküle zu den übrigen Wassermolekülen wird durch die Gegenwart der Metallkationen bzw. durch den Ersatz eines Teils der Hydroxoniumionen durch Metallkationen verändert. Das heißt, die Struktur des Wassers wird in der Nähe der Elektrodenoberfläche gestört, und der Elektronenübergang von den Wassermolekülen auf das Metall — den wir unter den gegebenen Bedingungen als den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Sauerstoffentwicklung betrachten — wird durch die auf die Elektronen der adsorbierten

Wassermoleküle ausgeübten Anziehungskraft erschwert. Hierdurch wird die Aktivierungsenergie des Elektronenüberganges in einem von der Natur der Kationen abhängendem Maße erhöht.

Die polarisationserhöhende Wirkung der Metallkationen kann nicht allein auf ihre elektrische Ladung zurückgeführt werden, da sie auch in dem Falle zu beobachten ist, wenn in der Schwefelsäurelösung etwa die Hälfte der Hydroxoniumionen durch Alkalimetallionen ersetzt wird, wodurch sich die Konzentration der Ionen nicht merklich ändert.* Daß die Ionenladung unmittelbar nicht den allein dominierenden Faktor darstellt, geht schon aus der nahe gleichgroßen Wirkung der Kalium- und Aluminiumionen hervor.

Werden Ionen von der gleichen Wertigkeit und von ähnlichem Aufbau miteinander verglichen, so findet man, daß die polarisationserhöhende Wirkung um so größer ist, je größeren Radius das betreffende Ion hat (siehe Tabelle II). Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß der Ersatz der an der Oberfläche zersetzten Wassermoleküle bzw. das Wegdiffundieren der Produkte des Elektrodenvorganges durch die Kationen um so mehr erschwert wird, je größer ihr Volumen ist. Die verhältnismäßig große Wirkung der kleinen Aluminiumionen kann im Verhältnis zu den übrigen untersuchten Ionen, wahrscheinlich durch ihr starkes elektrisches Kraftfeld erklärt werden.

Die relative Größe der Wirkung der verschiedenen Metallkationen weicht in den neutralen Salzlösungen von der in sauren Lösungen beobachteten Wirkung nicht wesentlich ab. Der Charakter der untersuchten Erscheinung wird durch die große Änderung der Wasserstoffionenkonzentration somit nicht wesentlich beeinflusst.

Die Wirkung der Metallkationen auf die Kinetik der elektrolytischen Sauerstoffentwicklung ist keineswegs an die Gegenwart von Sulfationen gebunden, da doch das Polarisationspotential durch die Kaliumionen auch in Phosphorsäurelösungen erhöht wird. Dies, sowie die Unabhängigkeit der Erscheinung vom Elektrodenmaterial weist ebenfalls darauf hin, daß die Erhöhung der Polarisation mit der auf die adsorbierten Wassermoleküle ausgeübten deformierenden und die Struktur des Wassers auflockernden Wirkung der Metallkationen im Zusammenhang steht.

Unsere Untersuchungen bezüglich der durch die Metallkationen bedingten Erhöhung der Polarisation der Sauerstoffentwicklung genügen noch bei weitem nicht, die Ursachen dieses Effektes eindeutig zu klären. Insbesondere bedarf die Ursache der in den verdünnteren Lösungen bei größeren Stromdichten auftretende bedeutende Zunahme der Polarisation noch einer weiteren Unter-

* Eine geringe Änderung wird durch die Änderung des Dissoziationsgrades der Hydro-sulfationen bedingt. Von dem Gesichtspunkte der hier behandelten Erscheinungen kann dies jedoch schon aus dem Grunde von keiner entscheidenden Bedeutung sein, da doch auf die positiv geladene Metalloberfläche in überwiegendem Maße die zweifach negativ geladenen Sulfationen adsorbiert werden (zumindest in den verdünnteren Lösungen).

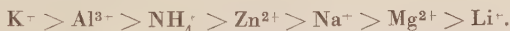
suchung. Es bedarf noch weiterer Beobachtungen, um auch diese Erscheinung zur quantitativen Klärung des verwickelten Mechanismus der Sauerstoffabscheidung verwenden zu können.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Wird eine in Schwefelsäurelösung tauchende Platinelektrode bei geringer Stromdichte anodisch polarisiert, so nimmt das Polarisationspotential (φ) mit dem Logarithmus der Stromdichte (i) linear zu. $\varphi = A + b \log i$. In dem die Anode umgebenden Elektrolyt kann Persulfat bzw. Peroxyd auch nach andauernder Elektrolyse nicht nachgewiesen werden. Auf diesem Gebiete besteht der Elektrodenvorgang in der Sauerstoffabscheidung aus dem Wasser, deren geschwindigkeitsbestimmender Schritt vermutlich durch den folgenden Vorgang dargestellt wird: $\text{H}_2\text{O} - e = \text{H}^+ + \text{OH}^-$. Wird die Stromdichte über $10^{-2} - 10^{-1} \text{ A/cm}^2$ erhöht (bei einem Anodenpotential von etwa $\varphi = +2,0$ Volt gegen die Wasserstoffnormalelektrode), so wächst das Polarisationspotential rapid an, der Reaktionsablauf wird verändert, und in den konzentrierteren Lösungen setzt sich die Persulfatbildung graduell in Gang.

2. Das Polarisationspotential der Anode nimmt in 2n und höher konzentrierten reinen Schwefelsäurelösungen bei geringen Stromdichten annähernd linear mit der Konzentration zu. Parallel mit der Zunahme des Polarisationspotentials wächst der Wert b von $b = 0,106$ (in 2n Lösung) auf $b = 0,139$ (in 9n Schwefelsäurelösung).

3. Werden in Schwefelsäurelösungen die Sulfate verschiedener Metalle gelöst, so wird das Polarisationspotential der Anode positiver (verglichen bei gleicher Stromdichte). Dieser Effekt zeigt sich gleicherweise, ob nun die Gesamtkonzentration des Elektrolyts, oder die Konzentration der Schwefelsäure unverändert bleibt. Die untersuchten Metallkationen können von dem Gesichtspunkte der polarisationserhöhenden Wirkung aus in folgende Rangordnung eingeteilt werden:



Mit der Zunahme des Polarisationspotentials nimmt auch der Wert von b zu, und zwar in einer 2n Lösung von $b = 0,106$ auf $b = 0,135$. In einer 9n Schwefelsäurelösung üben die Metallkationen eine ähnliche Wirkung aus.

4. In den reinen Salzlösungen der untersuchten Metalle ändert sich das Polarisationspotential in Abhängigkeit von der Art des Kations in ähnlicher Weise, wie in der Gegenwart von Schwefelsäure.

5. Die polarisationserhöhende Wirkung der Kaliumionen ist vom gleichen Charakter an der glatten und der platiniierten Platinelektrode, sowie auch an der Nickelelektrode.

6. Die polarisationserhöhende Wirkung (bei konstanter, geringer Stromdichte gemessen) ändert sich annähernd linear mit dem Logarithmus der Konzentration der Kaliumionen.

7. Zur Erklärung der durch die Metallkationen bedingten Erhöhung des Polarisationspotentials wird angenommen, daß in dem diffusen Anteil der Doppelschicht die Metallkationen von denjenigen Sulfat- bzw. Hydrosulfationen adsorbiert werden, die unmittelbar an der Elektrodenoberfläche gebunden sind. Die Beziehung der an der Elektrodenoberfläche adsorbierten Wassermoleküle zu den übrigen Wassermolekülen wird durch die derart gebundenen Metallkationen verändert und die Wassermoleküle werden in dem Maße deformiert, daß die Aktivierungsenergie des Elektronenüberganges von den Wassermolekülen auf die Elektrode erhöht wird. Infolgedessen tritt in dem Elektrodenvorgang eine Verlangsamung ein, bzw. es wird zur Erhaltung einer gegebenen Geschwindigkeit (Stromdichte) ein größeres Polarisationspotential erfordert.

LITERATUR

1. F. FOERSTER: Z. Elektrochemie **13**, 414 (1907); Z. phys. Chem. **69**, 236 (1909).
2. F. P. BOWDEN: Proc. Roy. Soc. **126**, 107 (1929).
3. Siehe z. B. unlängst N. A. ISGARYSEV und J. A. JEFIMOW: Ж. физ. хим. (Z. phys. Chem.) **30**, 1807 (1956).
4. S. GLASSSTONE und A. HICKLING: Chem. Rev. **25**, 407 (1939).
5. A. KLEMENC: Z. phys. Chem. **A**, **185**, 1 (1939).
6. J. WEISS: Transact. Faraday Soc. **31**, 668, 966, 1011, 1547 (1935).

7. L. M. VOLTSCHKOWA und A. I. KRASILSCHTSCHIKOW : Ж. Физ. хим. (Z. phys. Chem.) **23**, 441 (1949).
8. J. O'M. BOCKRISS : Journ. Chem. Phys. **24**, 817 (1956).
9. T. R. BECK und R. W. MOULTON : Journ. Electrochem. Soc. **103**, 247 (1956).
10. N. A. ISGARYSCHEW und S. BERKMANN : Z. Elektrochem. **28**, 40 (1922).
11. N. A. ISGARYSCHEW und A. A. PETROWA : Ж. физ. хим. (Z. phys. Chem.) **24**, 881 (1950).
12. Unsere Beobachtungen bezüglich der Wirkung der Oxydation der Platinoberfläche auf die Sauerstoffüberspannung sind in vollem Einklang mit den Angaben von JE. A. JEFIMOW und N. A. ISGARYSCHEW [Ж. физ. хим. (Z. phys. Chem.) **30**, 1607 (1956)], die nach Beendigung unserer Versuche erschienen.
13. N. A. ISGARISCHEW und JE. A. JEFIMOW : Ж. физ. хим. (Z. phys. Chem.) **30**, 1807 (1956).
14. A. N. FRUMKIN, R. I. KAGANOWITSCH, M. A. TEROWITSCH und B. N. WASILJEW : Докл. Акад. Наук СССР. (Ber. Akad. Wiss. SSSR) **102**, 981 (1955).
15. JE. A. JEFIMOW und N. A. ISGARYSCHEW : Докл. Акад. Наук СССР. (Ber. Akad. Wiss. SSSR) **106**, 1039 (1956).
16. T. ERDEY-GRUZ und M. VOLMER : Z. phys. Chem. **150**, 203 (1930); **157**, 165 (1931); T. ERDEY-GRÚZ und H. WICK : Z. phys. Chem. **162**, 63 (1932); A. N. FRUMKIN : Z. phys. Chem. **164**, 121 (1933); Zusammenfassend siehe z. B. A. N. FRUMKIN, W. S. BAGOTSKIJ, Z. A. JOFA und B. N. KABANOW : Кинетика электродных процессов (Kinetik der Elektrod. Prozesse) (Moskau, 1952.)
17. O. STERN : Z. Elektrochem. **30**, 508 (1924).

THE ACTION OF CATIONS ON THE POLARISATION POTENTIAL OF PLATINUM ANODES AND ON THE OVERPOTENTIAL OF OXYGEN, RESPECTIVELY

T. ERDEY-GRÚZ und I. SAFARIK

(Institute of Physical Chemistry, L. Eötvös University, Budapest)

Received October 23, 1956

Summary

1. When a platinum electrode immersed into a solution of sulphuric acid is anodically polarised at a low current density, the polarisation potential (φ) increases linearly with the logarithm of current density (i):

$$\varphi = A + b \log i$$

In the electrolyte around the anode, neither persulphates, nor peroxides can be detected even after a lengthy electrolysis. In this field, the electrode process consists in the oxygen evolution from water, the velocity of which is presumably determined by the step:



On raising the current density above 10^{-2} – 10^{-1} amp./sq. cm (at an anode potential of about $\varphi = +2.0$ V), the polarisation potential rapidly increases, and the course of reaction alters in that persulphates are gradually formed begins in solutions of higher concentration.

2. In pure solutions of sulphuric acid of 2.0 *N* and above this concentration, the polarisation potential of the anode increases at a low current density approximately linear with the concentration. Parallel to the increase of polarisation potential, the value of b rises from 0.106 (in a 2.0 *N* solution) to 0.139 (in a 9.0 *N* solution of sulphuric acid).

3. When the sulphates of different metals are dissolved in a solution of sulphuric acid, the polarisation potential of the anode becomes more positive (compared at an identical current density) even at an unchanged total concentration of electrolyte or at an unchanged concentration of sulphuric acid. Referring to their action on increasing polarisation, the sequence of the metal cations examined proved to be as follows: $\text{K}^+ > \text{Al}^{3+} > \text{NH}_4^+ > \text{Zn}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Li}^+$. By rising polarisation potentials, also the value of b increases from 0.106 to 0.135 in a 2.0 *N* solution. Metal cations showed similar action in a 9.0 *N* solution of sulphuric acid.

4. In solutions of pure salts of the metals examined, the correlation of the change of polarisation potential with the nature of the cation was similar to those observed in the presence of sulphuric acid.

5. K^+ ions, with the increase of polarisation potentials, showed an action of identical character both in the case of smooth and platinated platinum electrodes, and on nickel electrodes.

6. The action of increasing polarisation (measured at a low constant current intensity) showed an approximately lineary correlation with the logarithm of the concentration of K^+ .

7. To interpret the increase of polarisation potentials caused by metal cations, the authors presume that metal cations are adsorbed in the diffuse portion of the double layer, by the ions SO_4^{2-} and HSO_4^- , which are directly adsorbed by the electrode surface. Metal cations, bound this way, alter the linkage of water molecules adsorbed by the electrode surface with other water molecules, and deform the latter in that that the activation energy of the electron leap from the water molecules to the electrode rises. Consequently, the electrode process becomes slower and, respectively, higher polarisation potential is required to maintain a given rate (current density).

ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ НА ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ПЛАТИНОВЫХ АНОДОВ, СОБСТВЕННО НА ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ КИСЛОРОДА

Т. ЭРДЕИ-ГРУЗ и И. ШАФАРИК

(Кафедра физической химии Университета им. Л. Этвеша, г. Будапешт):

Поступило 23. октября 1956 г.

Резюме

1. При анодной поляризации погруженного в сернокислый раствор платинового электрода небольшой плотностью тока, поляризационный потенциал (φ) увеличивается линейно с логарифмом плотности тока (i). $\varphi = A + b \log i$. В окружающем анод электролите — даже после длительного электрлиза — нельзя обнаружить персульфата или перекиси. В этой области выделение кислорода из воды является электродным процессом, скорость которого предположительно определяется фазой: $H_2O - e \rightarrow H^+ + OH^-$. При повышении плотности тока выше 10^{-2} — 10^{-1} амп/см² (примерно при анодном потенциале $\varphi = + 2,0$ вольта по отношению к нормальному водородному электроду), поляризационный потенциал быстро повышается, изменяется протекание реакции, и в более концентрированных растворах постепенно образуются персульфаты.

2. Поляризационный потенциал анода в растворе чистой серной кислоты концентрацией 2 н. и выше, при небольшой плотности тока, повышается примерно линейно с концентрацией. Параллельно повышению поляризационного потенциала $b = 0,106$ (2 н. раствор) повышается в 9 н. растворе серной кислоты до значения $b = 0,139$.

3. В случае растворения в сернокислом растворе сульфатов различных металлов, поляризационный потенциал анода становится более положительным (сравнивая при идентичной плотности тока) даже в том случае, если общая концентрация электролитов не изменяется, а также и в том случае, если не изменяется концентрация серной кислоты. Ряд исследованных катионов металлов в порядке уменьшения влияющего на поляризацию действия следующий: $K^+ > Al^{3+} > NH_4^+ > Zn^{2+} > Na^+ > Mg^{2+} > Li^+$. С увеличением поляризационного потенциала повышается и величина b , а именно в 2 н. растворе с 0,106 до значения 0,135. В 9 н. растворе серной кислоты действие катионов металлов аналогичное.

4. В чистых солевых растворах исследуемых металлов поляризационный потенциал изменяется в зависимости от качества катиона подобным образом, как в присутствии серной кислоты.

5. Повышающее поляризацию действие ионов K^+ имеет аналогичный характер на гладком и платинированном платиновом, а также на никелевом катализаторах.

6. Повышающее поляризацию действие (измеренное при постоянной небольшой силе тока) изменяется примерно линейно с логарифмом концентрации K^+ .

7. Для объяснения повышения поляризационного потенциала, вызванного катионами металлов, авторы предполагают, что катионы металлов адсорбируются в диффуз-

ной части двойного слоя понами SO_4^{2-} или HSO_4^- , адсорбированными непосредственно на поверхности электрода. Связанные таким образом катионы металлов изменяют связь адсорбированных на поверхности электрода молекул воды с прочими молекулами воды и деформируют их, таким образом, что увеличивается энергия активирования перехода электронов из молекул воды на электрод. В результате этого замедляется электродный процесс, собственно для поддержания данной скорости (плотности тока) необходим больший поляризационный потенциал.

Prof. Dr. Tibor ERDEY-GRÚZ }
Imre SAFARIK } Budapest, VIII. Puskin u. 11—13

UNTERSUCHUNGEN AUF DEM GEBIET DER PHYSIKALISCHEN ADSORPTION

G. SCHAY, I. HALÁSZ, F. NAGY, GY. SZÉKELY und S. SZŐNYI

(Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität, Budapest und Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest)

Eingegangen am 2. Oktober 1956*

Unsere Arbeiten auf dem Gebiet der Adsorption wurden am Physikalisch-chemischen Lehrstuhl der Technischen Universität in Budapest i. J. 1949 in Angriff genommen, wo sie auch seither im Gange sind. Seit der Gründung des Zentralforschungsinstitutes für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften wurden indessen die Forschungen auch hier aufgenommen. Unser Ziel war ursprünglich die Schaffung eigener Grundlagen für die wissenschaftliche Katalysenforschung, doch tauchten hierbei schon auf dem Gebiete der sogenannten physikalischen Adsorption so viele Probleme auf, daß unsere Arbeit einstweilen der Klärung einiger dieser Fragen gewidmet wurde.

Als erste Aufgabe erschien die Bestimmung der Oberflächengröße von Adsorbentien und Katalysatoren. Wie bekannt, erfolgt die Oberflächenbestimmung zumeist auf Grund der BET-Isothermengleichung aus Stickstoffisothermen, die in der Gegend der Temperatur der flüssigen Luft aufgenommen werden. Die zur Aufnahme derartiger Isothermen übliche volumetrische Einrichtung wurde in vereinfachter Form aufgebaut, jedoch ohne Einbuße an Genauigkeit. Im Wesen besteht die Vereinfachung darin, daß zur Messung des Druckes ein einziges, sorgfältig temperiertes und an der an den Adsorptionsraum angeschlossenen Seite sorgfältig auf Volum kalibriertes, zweischenkliges Quecksilbermanometer verwendet wird (siehe Abb. 1). Die Druckmessung selbst wird mit Hilfe eines Kathetometers vorgenommen. Auch die Temperierung der Gasdosierungsbürette mit mehreren Kugeln wird durch Wasserzirkulation aus einem Ultrathermostat besorgt. Das Gesamtvolumen der Verbindungsleitungen wurde so weit reduziert, daß sie einer besonderen Temperierung nicht bedurften. Die Zuverlässigkeit der Volumen- und Druckmessungen möge durch folgendes Beispiel veranschaulicht werden: das Adsorbensgefäß wurde mit Glasperlen gefüllt und das freigebliebene Volumen gemessen. Auf den Glasperlen wurden sodann etwa 2 g Silikonöl verteilt, und das Volumen mit Hilfe von Helium abermals gemessen. Aus der so bestimmten Volumendifferenz ergab sich die Dichte des Öles mit einer Genauigkeit von drei Dezimalstellen.

* Vorgetragen von G. SCHAY auf dem II. Ungarischen Chemikerkongreß (Budapest, am 18. November 1955).

Wie bekannt, wird die Berechnung der Oberfläche ganz allgemein auf Grund der BET-Gleichung vorgenommen, deren linearisierte Form lautet:

$$\frac{x}{v(1-x)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{(c-1)x}{v_m c} \quad (1)$$

wo $x = p/p^\circ$ den relativen Dampfdruck des Sorbenden bei der Isothermentemperatur, v die beim Druck p im Gleichgewicht adsorbierte Gasmenge (z. B. in ml N.T.P. pro g Adsorbens), v_m die zur monomolekularen Belegung der

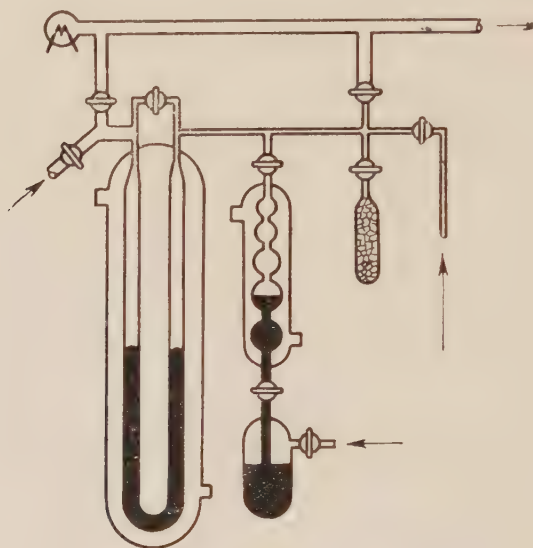


Abb. 1

Oberfläche erforderliche Gasmenge bedeutet (woraus die Oberfläche berechnet wird), während c folgenden, mit der sogenannten Netto-Adsorptionswärme (das ist die Differenz zwischen der Adsorptionswärme der ersten Schicht und der Verdampfungswärme des Sorbenden $= \lambda_1 - \lambda$) gebildeten Exponentialausdruck bezeichnet:

$$c = \exp \left(\frac{\lambda_1 - \lambda}{RT} \right) \quad (2)$$

Gleichung(1) kann auch in folgender Form geschrieben werden:

$$\frac{v}{v_m} \cdot \frac{1}{1-x} \cdot \frac{1}{\frac{1-x}{cx} + 1} \quad (3)$$

Insofern das Glied $(1-x)/(cx)$ in dem zweiten Faktor der rechten Seite gegenüber der Einheit vernachlässigt werden kann, wird der Wert der zur Berech-

nung der Oberfläche gebrauchten Größe v_m durch die weit einfachere Gleichung angeben :

$$v_m = v(1 - x) \quad (4)$$

Es ist offensichtlich, daß diese Bedingung nur erfüllt wird, wenn der Wert von c und auch der von x genügend groß ist. Die Verwendbarkeit der Gleichung (4) wurde von diesem Gesichtspunkt aus durch frühere Autoren (FOSTER, WALKER und ZETTMAYER, DUNCAN, JONES, KATZ u. A. [1]) diskutiert, mit

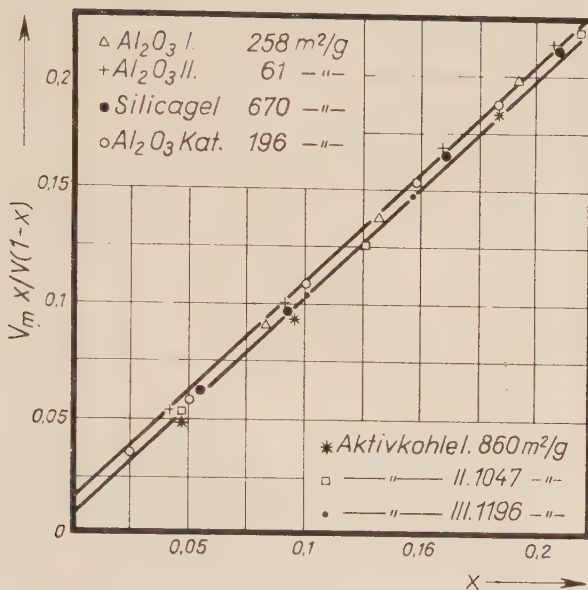


Abb. 2

dem allgemeinen Ergebnis, daß die Approximierung nach (4) nur bei einem Mindestwert von x von etwa 0,5 genügend zuverlässig verwendet werden könnte. Da jedoch die Ausgangsgleichung (1) selbst in ihrer vollständigen Form lediglich bis zu einem Relativdruck von etwa 0,35 Gültigkeit beanspruchen kann, würde die Verwendbarkeit der Gl.(4) auf Grund dieser Feststellung letzten Endes illusorisch werden.

Auf Grund einer eingehenderen Untersuchung der hier obwaltenden Verhältnisse wurde von HALÁSZ [2] nachgewiesen, daß die Gl.(4) trotzdem zur Bestimmung des Wertes von v_m mit einer den Forderungen der Praxis genügenden Genauigkeit (mit einem Fehler von höchstens einigen Prozenten) verwendet werden kann, zumindest für den Fall von Stickstoffisothermen, die bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs (90° K) aufgenommen wurden. Von einigen ganz besonders engporigen Adsorbentien (Silikagelen und Aktivkohlen) abgesehen, wird für alle Isothermen praktisch dieselbe Gerade erhalten,

wenn bei der Darstellung nach (1) an Stelle von v der Quotient v/v_m zugrunde gelegt wird (siehe Abb. 2). Dies bedeutet aber, daß der Wert von c von der stofflichen Beschaffenheit und der spezifischen Oberfläche des Adsorbens praktisch unabhängig ist (mit Ausnahme ausgeprägt mikroporöser Adsorbentien, bei denen die durch DUBININ betonte doppelte Wandwirkung zur Geltung gelangen kann). In der Tat wies bereits BRUNAUER in seinem bekannten Buch darauf hin, daß sich die Nettoadsorptionswärme des Stickstoffs unter den gegebenen Bedingungen für recht verschiedene Katalysatoren zu 840 ± 70 cal/Mol ergibt, das heißt, die Abweichung von dem Mittelwert beträgt lediglich 10%. Dies wurde auch durch zahlreiche eigene Messungen bekräftigt, indem Werte unter 750 cal oder über 900 cal nur in Ausnahmefällen beobachtet wurden (besonders hohe Werte im Fall von mikroporösen Adsorbentien). Bei näherer Untersuchung der Größe des durch die Vernachlässigung des Gliedes $(1-x)/(cx)$ bedingten Fehlers ergibt sich, daß die Werte von x (bei 90° K), oberhalb derer die Vernachlässigung weniger als 6% Fehler verursacht, in Abhängigkeit von c die folgenden sind:

Tabelle I

$\lambda_1 - \lambda$	700	750	800	850	900	950	1000	1100
x	0,25	0,20	0,20	0,15	0,10	0,10	0,10	0,05

Innerhalb des Gültigkeitsbereichs der BET-Gleichung kann somit Gleichung (4) in dem Intervall des relativen Druckes von 0,20—0,35 zur Berechnung von v_m doch mit hinreichender Zuverlässigkeit verwendet werden.

Die Berechnung kann noch genauer gestaltet werden, wenn man die nach Gl.(4) berechneten Werte mit einem Korrektionsfaktor multipliziert. Dabei wird das vorher vernachlässigte Glied $(1-x)/(cx)$ mit einer durchschnittlichen Nettoadsorptionswärme von 820 cal in Betracht gezogen (dieser Faktor ist in Abhängigkeit von x in Abb. 3 dargestellt). Auf diese Weise wird die Abweichung von dem, auf Grund der vollständigen Form der Gl.(1), berechneten Wert von v_m nur in den seltensten Fällen 3% überschreiten. In der Regel wird die Abweichung beträchtlich weniger als 3% betragen und somit praktischen Anforderungen vollauf genügen. Es ist klar, daß diese Berechnungsmethode wesentlich einfacher ist als die übliche. Es sei schließlich noch darauf hingewiesen, daß — insofern die Berechnung nach Gl.(4) innerhalb der relativen Druckgrenzen von 0,05 und 0,35 durchgeführt wird — bereits aus dem Verlauf der erhaltenen Wertereihe beurteilt werden kann, ob es der erwähnten Korrektur bedarf. Weisen nämlich diese Werte keine steigende Tendenz auf, so läßt sich daraus schließen, daß das untersuchte Adsorbens Mikroporen besitzt, die Nettoadsorptionswärme somit groß und die Korrektur daher überflüssig ist. Steigen jedoch die nach Gl.(4) berechneten Werte mit x allmählich an, so ist die Korrektur anzubringen.

Es möge noch bemerkt werden, daß die Nettoadsorptionswärme im allgemeinen — zum mindesten im Fall von einfacher physikalischer Adsorption — in erster Linie nur von der stofflichen Beschaffenheit des Sorbenden abhängt, somit ist der Wert von c hauptsächlich eine Funktion der Natur des Sorbenden und der Temperatur, doch wie die Erfahrung lehrt, kaum abhängig von der Natur des Adsorbens. Das obige Berechnungsprinzip kann somit offenbar auch auf andere Sorbenden und andere Temperaturen angewendet werden.

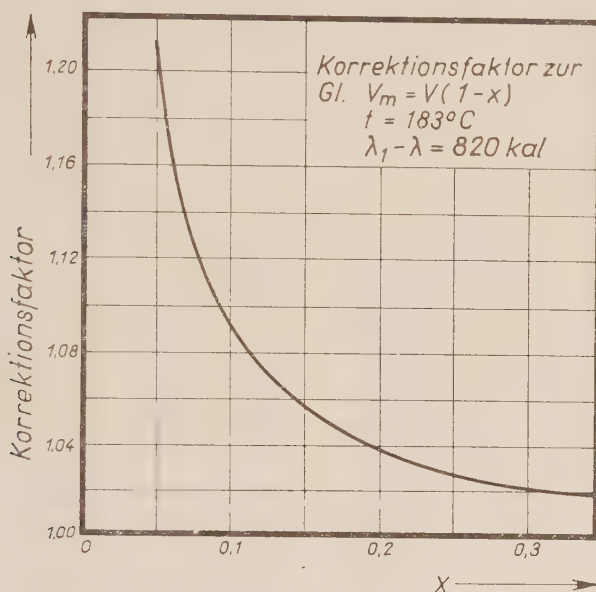


Abb. 3

Die Bedeutung der Bestimmung von Adsorptionsisothermen liegt nicht allein in der Bestimmung der Adsorbensoberfläche, vielmehr ist sie auch von verschiedenen anderen praktischen und theoretischen Gesichtspunkten aus wichtig. Nun ist das Arbeiten mit der üblichen volumetrischen Vorrichtung einerseits ziemlich langwierig, andererseits beginnt dabei die Adsorption stets bei einem, dem schließlich erreichten Gleichgewichtsdruck überlegenen Druck. Im Falle der Adsorption von Dämpfen wirkt letzterer Umstand entschieden störend auf dem Gebiet der Hysteresisschleife, da hier mit Hilfe einer solchen Methode überhaupt keine eindeutigen Isothermen erhalten werden können.

Zur raschen und mit der erforderlichen Empfindlichkeit durchführbaren Messung der Dampfadsorption wurde die bereits seit langem bekannte GUSTAV-SCHE gravimetrische Methode einigermaßen modifiziert. Die Anordnung der Vorrichtung ist in Abb. 4 angedeutet. Der Apparat wird im allgemeinen in der Weise verwendet, daß nach dem Evakuieren die etwa 250 ml fassende

Kugel mit dem Dampf des flüssigen Sorbenden angefüllt wird. Hierauf schließt man den nach dem Flüssigkeitsbehälter führenden Hahn, der nach dem Adsorptionsgefäß führende Hahn wird geöffnet und das Konstantwerden des am Manometer abgelesenen Druckes abgewartet. Das Adsorptionsgefäß wird hierauf von der Apparatur entfernt, und die Gewichtszunahme mit Hilfe einer analytischen Waage bestimmt. Auf diese Weise kann die adsorbierte Menge bequem mit einer Genauigkeit von 1 mg ermittelt werden, was auf ungefähr 100 g Adsorbens bezogen, einer Empfindlichkeit von $1 : 10^5$ entspricht.

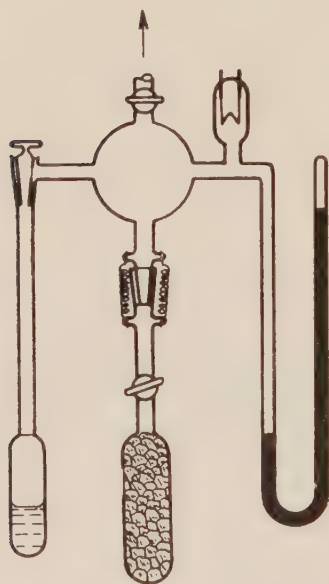


Abb. 4



Abb. 5

Im Prinzip könnte die Vorrichtung auch in der Weise verwendet werden, daß während des Adsorptionsvorganges der Hahn des Flüssigkeitsbehälters offen gelassen und probeweise erst dann geschlossen wird, wenn sich die Sättigung des Adsorbens unter dem eingestellten Dampfdruck vermutlicherweise schon vollzogen hat. Bleibt der Druck danach konstant, so wurde das Gleichgewicht bereits erreicht, sinkt er jedoch, so muß man mit der Adsorption noch fortfahren. Es werden in dieser Weise also auch Messungen unter konstantem Druck ermöglicht. — Für letztere Art von Messungen wurde außerdem ein Adsorptionsturm konstruiert, in welchem Flüssigkeits- und Gasraum durch gar keinen Hahn bzw. Leitung voneinander getrennt sind (siehe Abb. 5). Im Gebiete der Hysteresisschleife können jedoch, zufolge geringfügiger Desorptions- und Readsorptionsvorgänge, die durch die, während der Entfernung

und Abwägung des Adsorptionsgefäßes leicht entstehenden Temperaturdifferenzen bedingt sind, endgültige Gleichgewichtswerte nur recht umständlich erhalten werden.

Zur Beseitigung der erwähnten Mängel wurde von F. NAGY und J. KIRÁLY eine gravimetrische Vorrichtung konstruiert, die auf Grund des Archimedischen Prinzips arbeitet. Dieses Prinzip wurde zu Adsorptionsmessungen von CHAMBERS und KING [3] zwar bereits angewendet, jedoch mit Quecksilber als Schwimmflüssigkeit und dies ist von mehreren Gesichtspunkten aus nachteilig. Die von uns konstruierte hydrostatische Waage ist im wesentlichen ein Aräometer,

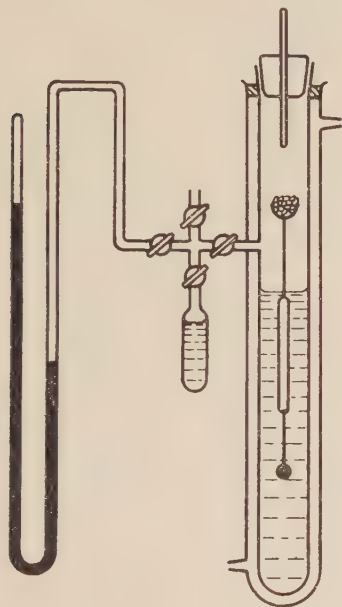


Abb. 6

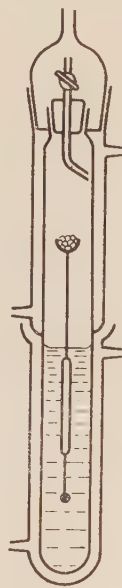


Abb. 7

das jedoch nicht zur Messung der Dichte einer Flüssigkeit dient, sondern es taucht in eine Flüssigkeit von bekannter Dichte und sein Gewicht kann an der Tauchtiefe abgelesen werden. Am Ende des aus der Flüssigkeit herausragenden Stiels ist ein Adsorbensbehälter angebracht; die Eintauchtiefe wird einmal mit dem leeren Adsorbens und dann nach Erreichung des Adsorptionsgleichgewichts, wieder abgelesen. Die Differenz zwischen den beiden Werten ergibt die durch die Adsorption bedingte Gewichtszunahme. Es wurden zwei Abarten der Vorrichtung ausgeführt: a) Der Dampfdruck der benutzten Schwimmflüssigkeit von geringem spezifischen Gewicht kann bei der Temperatur der Isotherme praktisch vernachlässigt werden (es wird zweckmäßig Silikonöl verwendet). Die Kalibrierung der Waage wird im Vakuum vorgenommen und der gewünschte Dampfdruck durch den, in einem gesonderten Gefäß temperier-

ten, flüssigen Sorbenden gesichert (siehe Abb. 6); *b*) der Schwimmer taucht in dieselbe Flüssigkeit, deren Dämpfe zur Adsorption gebracht werden (siehe Abb. 7). Bei dieser letzteren Abart sind somit der in die Flüssigkeit tauchende Teil des Schwimmers und die Flüssigkeit auf derselben Temperatur, die durch den einzustellenden Dampfdruck bedingt ist, während der obere Teil des Schwimmers samt dem Dampfraum auf der Temperatur der Isotherme gehalten wird. Diese Arbeitsweise hat jedoch zur Folge, daß bei jedem einzelnen Isothermenpunkt mit einer anderen Flüssigkeitsdichte gerechnet und auch die Wärmeausdehnung des Schwimmers in Rücksicht genommen werden muß. Das Arbeiten mit der Abart *a* ist somit wesentlich einfacher. •

Die Tauchtiefe wird durch folgende Bedingung bestimmt :

$$G' = V \cdot s + V' \cdot S \quad (5)$$

wo *s* das spezifische Gewicht der Flüssigkeit, *S* das des Dampfes bedeutet (die Auftriebskraft des Dampfes kann im allgemeinen nicht vernachlässigt werden). Mit *V* wird das in die Flüssigkeit tauchende Volumen des Schwimmers mit *V'* das in den Dampfraum herausragende Volumen und mit *G'* das Gewicht des Schwimmers bezeichnet (im Vakuum, das Gewicht des Adsorbens sowie des adsorbierten Dampfes mitgerechnet, wie auch in *V* das Eigenvolumen des Adsorbens mitenthalten ist). Beträgt der Querschnitt des Haltestieles *b*, und ist seine Tauchtiefe (von irgendeiner Marke aus gerechnet) im unbelasteten Zustand *h*₀, mit Belastung *h*, beträgt ferner das Volumen des ohne Belastung herausragenden Teils *V'*₀, das des eintauchenden Teils *V*₀ und das Volumen des Adsorbens *V*_a, so gilt im belasteten Zustand :

$$V = V_0 + b(h - h_0) \quad (6)$$

$$V' = V'_0 - b(h - h_0) + V_a \quad (7)$$

somit :

$$G' = G_0 + G_a = [V_0 + b(h - h_0)] s + [V'_0 - b(h - h_0) + V_a] S \quad (8)$$

Aus dieser Gleichung läßt sich das jeweilige *G*_a berechnen, oder genauer : wird die Kalibrierung bei der Verwendung von Silikonöl im Vakuum vorgenommen. (mit genannten Gewichten), so können wir mittels der Vorrichtung — da das von der Auftriebskraft stammende zweite Glied in diesem Fall verschwindet — das Gewicht des in ihr selbst unter Vakuum vorbereiteten reinen Adsorbens und dann nach der Adsorption auch die Gewichtszunahme bestimmen (diesmal kommt aber auch schon die Auftriebskraft in Betracht ; da das entsprechende Glied lediglich eine Korrektur bedeutet, genügt es das spezifische Gewicht des Dampfes *S* auf Grund des idealen Gasgesetzes und das Volumen *V*_a des Adsorbens aus seiner Masse und aus der durch besondere Messung angenähert bestimmten wahren Dichte zu berechnen).

Das Ablesen der Tauchtiefe wird zweckmäßigerweise mit Hilfe eines Kathetometers vorgenommen, wobei entweder die Verschiebung einer an einer geeigneten Stelle des Schwimmers angebrachten Marke, oder aber der Meniskus des in der unteren Kugel befindlichen Quecksilbers beobachtet wird. Wie aus der Relation (8) ersichtlich, ist die Empfindlichkeit der Waage von der Belastung unabhängig :

$$\frac{dG_a}{dh} = b(s - S) \quad (9)$$

Mit einem Stiel von 2 mm Durchmesser und einer Flüssigkeit von der Dichte $s = 1$ beträgt z. B. die Empfindlichkeit rund 3 mg/mm. Kann die Ablesung

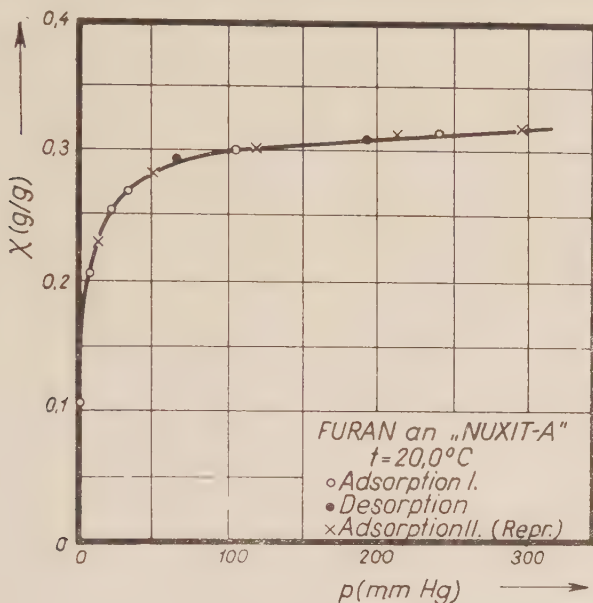


Abb. 8

mit einer Genauigkeit von 0.1 mm vorgenommen werden, so beträgt die Genauigkeit der Messung etwa 0,3 mg. Dies konnte in der Tat erreicht werden.

Mit der Silikonöl-Vorrichtung wurde die Adsorptionsisotherme von Furandampf an Aktivkohle (Nuxit-A) bei 20°C aufgenommen. Wie aus Abb. 8 ersichtlich, erwies sich sowohl der Adsorptions- wie auch der Desorptionsast als vorzüglich reproduzierbar. Beim Vergleich der Isotherme mit einer entsprechenden, früher bereits volumetrisch aufgenommenen Isotherme ergab sich eine Abweichung von etwa 2—3% in den adsorbierten Mengen, was offenbar darauf zurückzuführen ist, daß die Vorbereitung der Kohle nicht unter vollkommen identischen Bedingungen vorgenommen wurde. — In Abb. 9 ist die Adsorption von Benzoldampf bei einer Temperatur von 90°C und ebenfalls an

dem Adsorbens Nuxit-A dargestellt. Diese Isotherme wurde mit der zweiten Vorrichtung aufgenommen, das heißt, der Schwimmer befand sich in Benzol, dessen Temperatur dem jeweiligen Dampfdruck entsprach. Die Reproduzierbarkeit erwies sich auch in diesem Fall als tadellos, obschon die Anzahl der möglichen Fehlerquellen durch die Änderungen der Flüssigkeitsdichte, der Tauchtiefe und des Volumens des Schwimmkörpers prinzipiell vermehrt wurde.

Unter den Bedingungen der Praxis erfolgt die physikalische Adsorption, insbesondere aber die sich an Katalysatoren vollziehende aktivierte Adsorption,

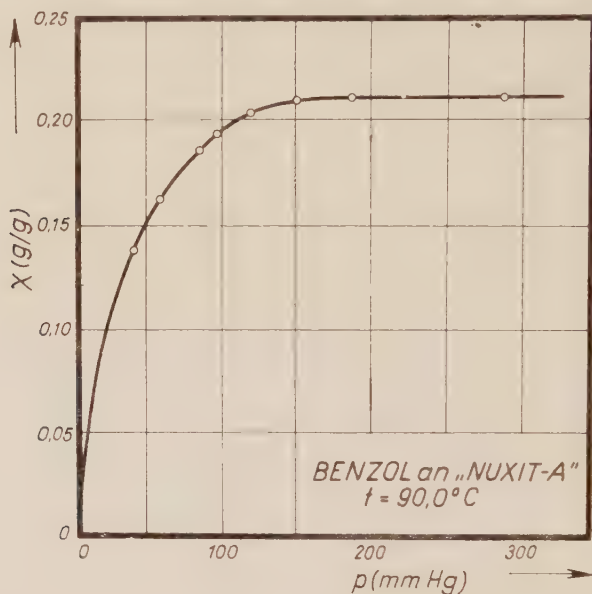


Abb. 9

nicht unter statischen, sondern unter dynamischen Verhältnissen. Mit Rücksicht auf diesen Gesichtspunkt wurde zur Messung der Adsorption eine Methode entwickelt, bei welcher das zu untersuchende Gas eine Adsorbentensäule kontinuierlich durchströmt. Von SCHAY und SZÉKELY [4] wurde bereits früher über diese Methode berichtet, die im wesentlichen eine frontale Gaschromatographie verwirklicht. Das Wesen des Verfahrens besteht darin, daß an der gegebenen Adsorbentensäule — bei gleicher Volumengeschwindigkeit beim Eintritt — zunächst die Durchbruchzeit (t_0) eines nicht adsorbierbaren Gases (z. B. Wasserstoff oder Stickstoff) und dann die Durchbruchzeit des Sorbenden (t) aus einem Gasmisch, das den Sorbenden in der Konzentration c enthält, bestimmt wird, wobei die Indikation auf Grund von Wärmeleitfähigkeitsmessungen erfolgte. Die adsorbierte Menge ergibt sich dann zu:

$$a = (t - t_0) v c \quad (10)$$

Diese Methode wurde seitdem in Zusammenarbeit mit G. SZIGETVÁRI auch auf die Messung von Gemischadsorption erstreckt. Im Fall der Gegenwart von zwei adsorbierbaren Komponenten werden zwei chromatographische Stufen erhalten, wobei die entsprechenden Durchbruchzeiten mit t_1 und t_2 bezeichnet werden mögen. Zunächst erscheint die schwächer adsorbierbare Komponente allein, nach dem Austritt der zweiten Stufe stimmt jedoch die Zusammensetzung des austretenden Gases mit der des eintretenden überein, das heißt Gleichgewicht zwischen Kolonne und zugeführtem Gas ist erreicht. Zur

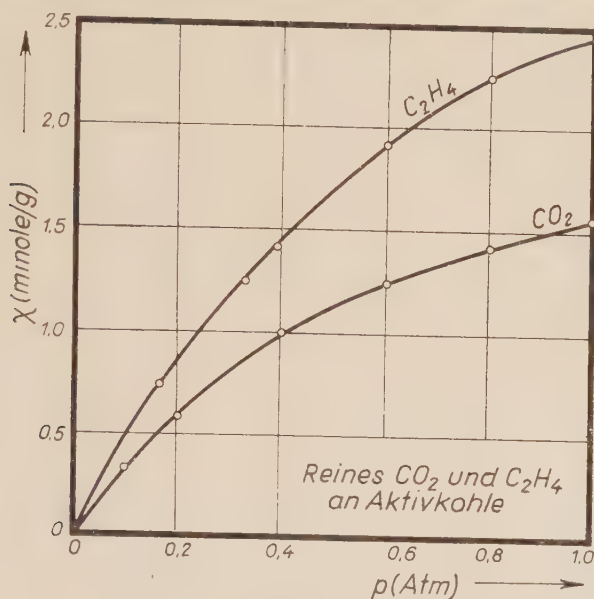


Abb. 10

Aufstellung der Stoffbilanz reicht in diesem Fall die Kenntnis der Strömungsgeschwindigkeit des zugeführten Gases nicht mehr aus, vielmehr muß auch die Volumengeschwindigkeit des austretenden, lediglich die schwächer adsorbierte erste Komponente enthaltenden Gasstromes in der Zeitspanne zwischen den beiden Stufen bekannt sein (v_1). Aus den Stoffbilanzen ergeben sich für die adsorbierten Mengen nach der zweiten Stufe, d. h. nach Erreichung des endgültigen Gleichgewichts:

$$a_1 = (t_2 - t_0) v c_1 - (t_2 - t_1) v_1; \quad a_2 = (t_2 - t_0) v c_2 \quad (11)$$

Es sei bemerkt, daß in der Zeitspanne von t_2 bis t_1 die erste Komponente mit einer, im Vergleich zu ihrer ursprünglichen angereicherten Konzentration die Kolonne verläßt.

Es wurden mit Hilfe dieser Methode an einer Aktivkohle (Nuxit-AL) die Isothermen von Äthylen und von Kohlendioxyd aufgenommen. In Abb. 10

sind die mit Wasserstoff als Trägergas gesondert bestimmten Isothermen der beiden Komponenten und in Abb. 11 die gleichzeitige Adsorption beider Gase aus ihrem Gemisch unter Atmosphärendruck (ohne Trägergas) dargestellt. Es wurden auch Messungen vorgenommen bezüglich der Möglichkeit der Gewinnung bzw. Trennung von in geringen Mengen gegenwärtigem Äthylen und Propylen aus einem Gasgemisch gegebener Zusammensetzung. Auf Grund dieser Messungen wurde ein halbkontinuierliches chromatographisches Betriebsverfahren entworfen, worüber GY. SZÉKELY anlässlich der physikalisch-chemischen Konferenz 1954 des Vereins Ungarischer Chemiker ausführlicher berichtete.

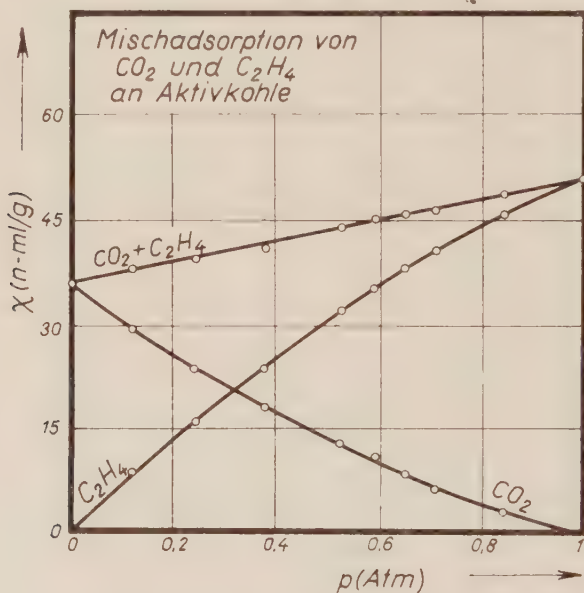


Abb. 11

Da sich die Frage aufdrängt, inwiefern die durch die Strömungsmethode aufgenommenen Isothermen den statischen Gleichgewichtsisothermen entsprechen, wurden in Zusammenarbeit mit P. FEJES sorgfältige Vergleichsmessungen vorgenommen, wobei als Sorbend Kohlendioxyd und als Adsorbens Aktivkohle Nuxit-A verwendet wurde. In Abb. 12—14 sind der Reihe nach einerseits die mit Hilfe der volumetrischen Vorrichtung, andererseits die mittels der Strömungsmethode bei den Temperaturen 20, 25 und 30°C aufgenommenen Isothermen dargestellt. Wie ersichtlich, weisen die zweierlei Isothermen bei jeder Temperatur eine recht gute Übereinstimmung auf, wobei jedoch die statisch gemessenen Werte durchwegs etwas größer sind. Wir sind der Ansicht, daß dieser Befund nicht darauf zurückzuführen ist, daß unter den dynamischen Bedingungen etwa nicht genügend Zeit zur Einstellung des wahren Gleichge-

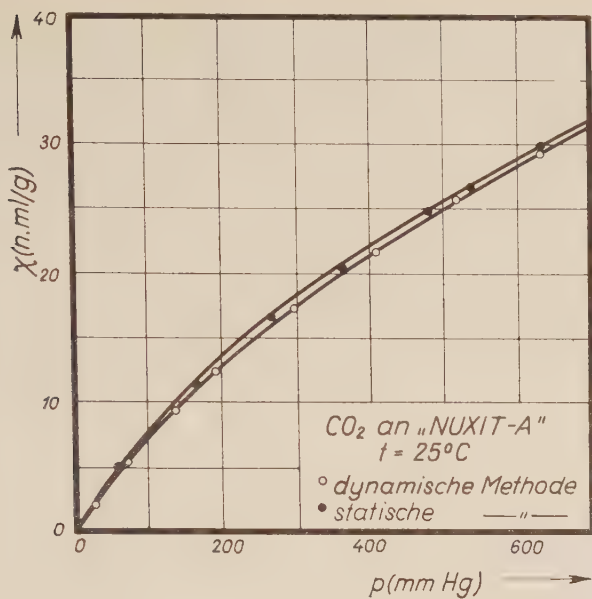


Abb. 12

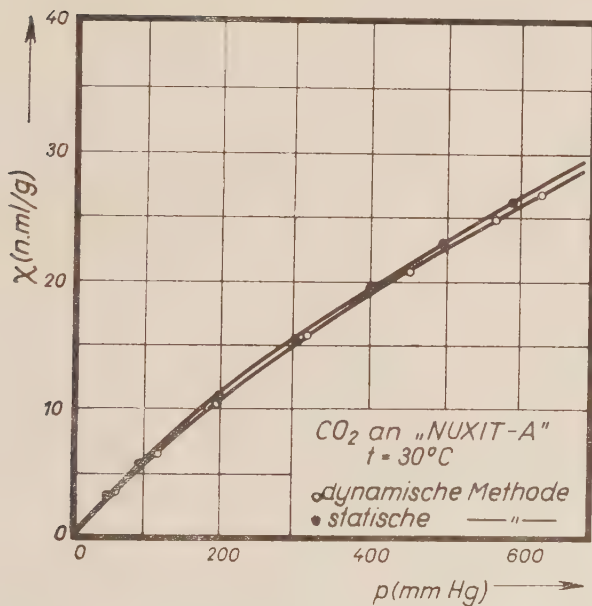


Abb. 13

wichtiges zur Verfügung gestanden hätte (im Fall der Adsorption von Dämpfen, nahe dem Sättigungsdruck, wird sich dieser Effekt sicherlich bemerkbar machen), vielmehr darauf, daß es nicht gelang, die Aktivkohle in beiden Apparaten in der nämlichen Weise vorzubereiten. Die gegen höheren Druck zunehmende Abweichung kann möglicherweise damit erklärt werden, daß in dem Strömungssystem die Ableitung der Adsorptionswärme nicht vollkommen gesichert werden konnte.

In der Zwischenzeit wurde indessen die Versuchstechnik der Strömungsmethode wesentlich vervollkommen, indem einerseits mit Hilfe des in Abb. 15

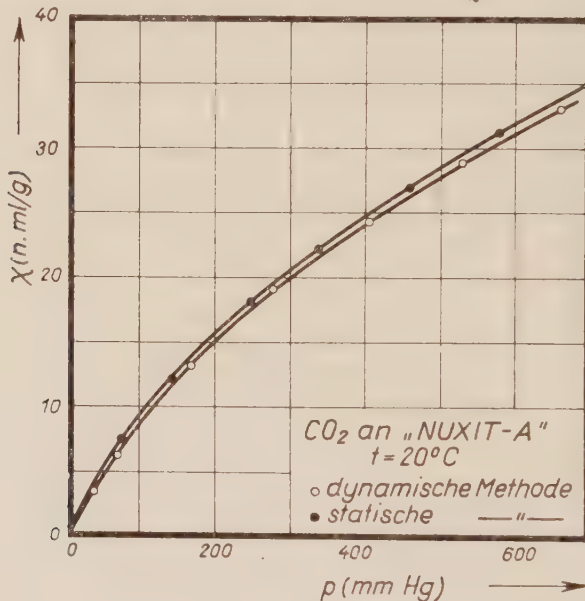


Abb. 14

dargestellten hydrostatischen Differentialmanostaten nach JAMES und PHILLIPS die konstante und regelbare Einstellung der Gasströme gelöst, andererseits zur Messung der Geschwindigkeit der Gasströme eine einfache, aber äußerst genaue Seifenmembranmethode angewendet wurde [5] (siehe Abb. 16). Mit Hilfe dieser Kunstgriffe kann die Genauigkeit in dem Maße gesteigert werden, daß nicht nur das Erscheinen der chromatographischen Stufen, vielmehr auch die Form der austretenden Durchbruchfront — ausschließlich durch die Verfolgung der zeitlichen Änderung der Ausströmungsgeschwindigkeit — bestimmt werden kann. Es wird auf Grund der auf diese Weise ausgemessenen Frontform erwartet, daß aus der gegebenenfalls auftretenden Verzögerung der Front auf die Adsorptionsgeschwindigkeit (z. B. im Falle der aktivierten Adsorption) oder bei Verdrängungs- bzw. Desorptionsversuchen auf die Desorptionsgeschwindigkeit, und

aus deren Temperaturabhängigkeit auf die Aktivierungswärmen der aktivierten Adsorption und der Desorption Schlußfolgerungen gezogen werden können.

Es sei noch erwähnt, daß durch Adjunkt K. OLÁH eine verdrängungsgaschromatographische Methode für analytische Zwecke entwickelt wurde, wobei die Austrittsgeschwindigkeit manometrisch indiziert wird.

Auf der physikalisch-chemischen Konferenz des Vereins Ungarischer Chemiker i. J. 1954 berichtete G. SCHAY über einige Schlußfolgerungen, die aus der zwischen Adsorption und Kondensation von Dämpfen bestehenden

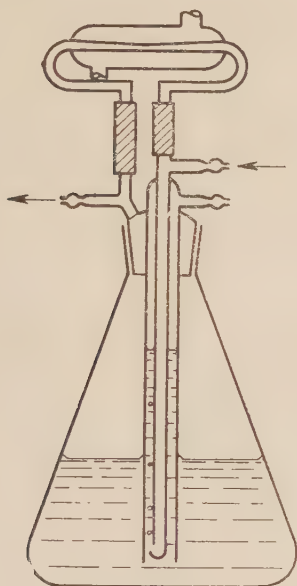


Abb. 15

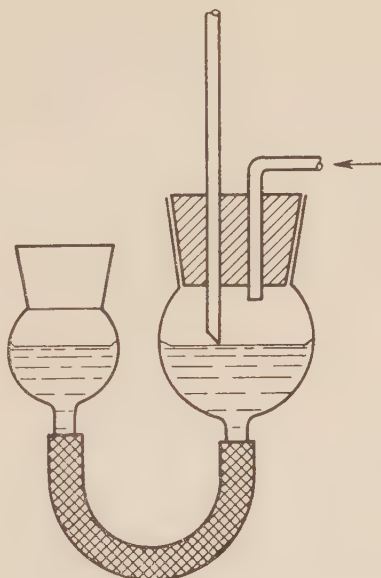


Abb. 16

Analogie auf die für die physikalische Adsorption charakteristische differentielle Adsorptionswärme gezogen werden können. Es wurden in Zusammenarbeit mit HALÁSZ und SZŐNYI drei verschiedene Relationen abgeleitet [6]. Im Sinne der Ersten (unter Verwendung der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung abgeleitet) muß die Differenz zwischen der Desorptionswärme Q_d und der Verdampfungswärme λ annähernd gleich dem POLÁNYISchen »Adsorptionspotential« sein :

$$Q_d - \lambda \approx -RT \ln x \quad (x = p/p_0) \quad (12)$$

In den beiden anderen durch Anwendung des Theorems der übereinstimmenden Zustände entstandenen Relationen wurden für den Quotienten Q_d/λ entsprechende Ausdrücke angegeben. Alle drei Relationen ergaben Resultate, die in den untersuchten Fällen mit den kalorimetrisch unmittelbar gemessenen oder

den aus isothermen Punkten berechneten Q_d -Werten in einem für praktische Zwecke ausreichendem Maße übereinstimmen.

Bereits in dem angeführten Bericht wurde darauf hingewiesen, daß durch unsere Formeln Q_d nicht als Funktion der adsorbierten Menge, sondern als Funktion des jeweiligen Gleichgewichtsdruckes p dargestellt wird, und daß die Formeln keine Daten enthalten, die irgendwie Bezug auf das Adsorbens hätten. Dies bedeutet aber, daß bei gegebenem Sorbend-Dampf und gegebener Temperatur die Q_d — p -Kurve von der Natur des Adsorbens unabhängig sein muß. Die Gültigkeit dieser auf den ersten Blick überraschenden Schlußfolgerung wurde

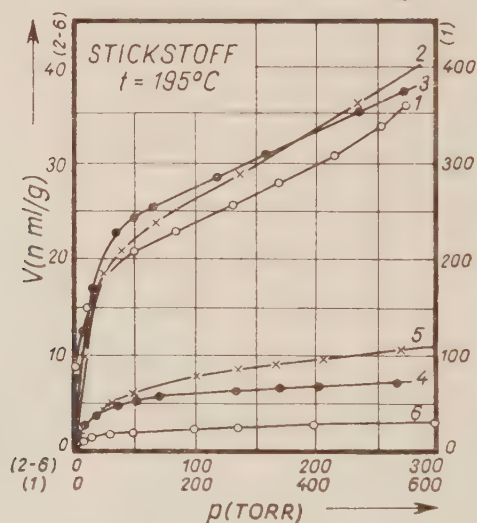


Abb. 17. 1. Rauchruß (890 m²/g). 2. »Spheron Grade 6« (110 m²/g). 3. »Spheron Grade 6« (devolatilized, 120 m²/g). 4. »Sterling S« (24 m²/g). 5. »Sterling L« (30 m²/g). 6. Rutil (10,4 m²/g). Dieselben Laufzahlen gelten auch für Abb. 18.

seitdem eigens untersucht. Es wurden aus Veröffentlichungen verschiedener amerikanischer Autoren Stickstoffisothermen an Rutil und an Russen verschiedener Qualität und Vorgeschichte, aufgenommen bei der Temperatur von 195°C zusammengetragen (siehe Abb. 17). Wie ersichtlich, handelt es sich hier um Adsorbentien recht verschiedener Sorptionskapazität, und die spezifischen Oberflächen fallen in das Intervall von 10,4 bis 890 m²/g. An dem nämlichen Adsorbentien bestimmten die zitierten Autoren kalorimetrisch die zu den verschiedenen adsorbierten Mengen gehörenden Q_d -Werte. Ihre Daten wurden entsprechend der Q_d — p -Darstellung umgerechnet und in Abb. 18 dargestellt. Wie aus Abb. 18 ersichtlich, verlaufen die Kurven innerhalb der Fehlergrenzen der Versuche beinahe identisch, bzw. weisen sie nur geringfügige individuelle Unterschiede auf. In dieser Abbildung wurden auch die Kurven, die sich nach den von uns abgeleiteten Relationen ergeben, dargestellt. Wie ersicht-

lich, fügen sich diese Kurven recht gut in die Versuchskurvenschar, womit sich unsere Behauptung bestätigt, daß Q_d im Falle der reinen physikalischen Adsorption von Dämpfen in recht guter Approximation allein vom relativen Druck des Sorbenden abhängig ist.

Bei der Ableitung unserer angeführten Relationen stützten wir uns formell auf die Vorstellung, daß der adsorbierte Dampf hinsichtlich seines Zustandes als eine Flüssigkeit betrachtet werden kann, die jedoch im Felde der Kohäsionskräfte des Adsorbens eine verminderte Tension besitzt, wobei diese erniedrigte Tension dem Adsorptionsgleichgewichtsdruck entspricht. Wie bekannt, kann jedoch das Überhandnehmen der Kohäsionskräfte gegenüber der Wärmebewegung

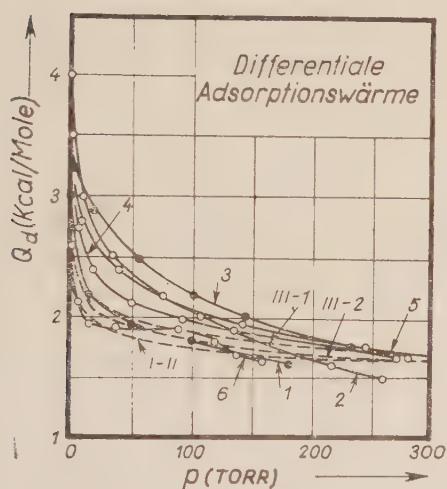


Abb. 18

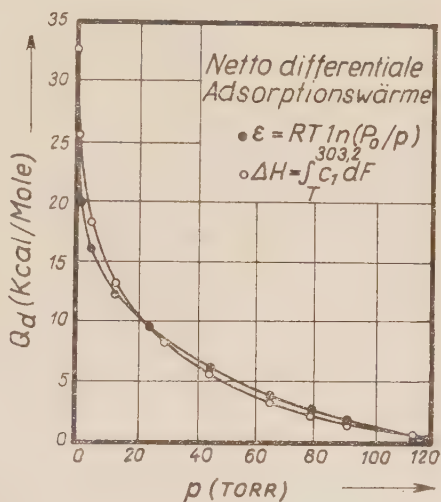


Abb. 19

auch durch einfaches Abkühlen der Flüssigkeit erreicht werden. Anhand dieser — wiederum nur formalen — Analogie wurde nun von Frau SZÖNYI untersucht, inwiefern die Differenz $Q_d - \lambda$ (die nach Gl. (12) annähernd gleich dem POLÁNYI'schen Adsorptionspotential ist) der Enthalpieabnahme entspricht, die erforderlich wäre, um die Tension der Flüssigkeit von dem der Temperatur T_0 der Adsorptionsisotherme entsprechenden Wert p_0 auf den Adsorptionsgleichgewichtsdruck p zu erniedrigen. Mit Hilfe der erforderlichenfalls auf den unterkühlten Zustand extrapolierten Dampfdruckkurve kann nun jedem Druckwert p eine Temperatur T zugeordnet werden, bei welcher die Tension der Flüssigkeit eben p betragen würde. Bei Kenntnis der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme der Flüssigkeit kann nun leicht die Enthalpieabnahme berechnet werden, die der Temperaturdifferenz $T_0 - T$ entspricht. In Abb. 19

ist für Benzol bei $T_0 = 303,2^\circ\text{K}$ die Kurve des Ausdruckes $-RT \ln x$ der Kurve des Ausdruckes :

$$\Delta H = \int_T^T c_l dT \quad (13)$$

gegenübergestellt, wobei beide Kurven in Abhängigkeit von p aufgetragen wurden (c_l bezeichnet die spezifische Wärme der Flüssigkeit). Aus der Abbildung geht klar hervor, daß die beiden Kurven in der Tat recht eng neben einander verlaufen, das heißt, die Analogie zwischen der adsorbierten Phase und der Flüssigkeit kann sogar in dieser Hinsicht verfolgt werden.

Wir beabsichtigen, sowohl mit Hilfe der statischen Einrichtung, als auch der Strömungsmethode Messungen vorzunehmen, aus denen auf die Dichte der adsorbierten Phase und hieraus auf deren Zustand gefolgert werden dürfte. Das Wesen des Verfahrens soll darin bestehen, daß mit Heliumgas Totraummessungen vorgenommen werden, und zwar nicht nur an dem evakuierten Adsorbens, sondern auch nach dessen Belegung mit verschiedenen Mengen des Sorbenden. Sollte die Empfindlichkeit der Messungen es zulassen, die durch die Adsorption bedingte Abnahme des Totraumes zuverlässig nachzuweisen, so werden wir daraus die durchschnittliche Dichte der adsorbierten Phase berechnen können. Auf Grund der bereits in der Einleitung erwähnten Genauigkeit unserer volumetrischen Vorrichtung hoffen wir, diese Messungen erfolgreich durchführen zu können.

In Verbindung mit der Theorie der physikalischen Adsorption wurde von SCHAY bereits in einer früheren Mitteilung [7] nachgewiesen, daß die LANGMUIR'sche Isothermengleichung mit Hilfe der Methoden der statistischen Mechanik auch dann abgeleitet werden kann, wenn man nicht mit lokalisierten Adsorptionszentren rechnet, sondern die adsorbierte Phase als ein vollkommen bewegliches zweidimensionales Gas betrachtet, dafür aber berücksichtigt, daß jedem einzelnen Molekül ein bestimmter minimaler Oberflächenbedarf entspricht. Diese statistischen Berechnungen wurden nun, in Zusammenarbeit mit P. FEJES und J. SZATMÁRY auch auf den Fall der Mischadsorption ausgedehnt. Es konnte abgeleitet werden, daß auf Grund derselben Vorstellungen für die Adsorption der einzelnen Komponenten aus dem Gemisch die folgenden Ausdrücke gelten :

$$\Theta_i = \frac{b_i p_i}{1 + \sum b_i p_i}, \quad (14)$$

woraus sich für den Fall von zwei Komponenten die bekannten Gleichungen von MARKHAM und BENTON ergeben. Dieses Resultat wird jedoch nur erhalten, wenn für alle gleichzeitig adsorbierten Molekülarten mit dem nämlichen Oberflächenbedarf gerechnet wird (diese Voraussetzung entspricht der Bedingung der üblichen Ableitung, nach welcher die Anzahl der zur Verfügung stehenden Adsorptionsstellen für jede Komponente die gleiche ist). Wird indessen die

Annahme des gleichen Flächenbedarfs fallen gelassen, das heißt, wird für die durch je ein Molekül beanspruchten Flächenelemente mit einem je nach der Molekülart verschiedenen Wert gerechnet, so ergibt dieselbe Berechnungsmethode, daß die Adsorption auch in diesem Fall mit Hilfe von Ausdrücken vom Typ (14) beschrieben werden kann:

$$\Theta_i = \frac{\frac{b_i}{\bar{E}_i} p_i}{1 + \sum \frac{b_i}{\bar{E}_i} p_i} \quad (15)$$

Man sieht demnach, daß bei den Mischisothermen mit gegenüber denen der reinen Stoffe modifizierten Konstanten gerechnet werden muß. Es ist bekannt, daß in gewissen einfachen Fällen die Mischadsorption erfahrungsgemäß unter Zuhilfenahme solcher abgeänderter Konstanten in der Tat recht gut zu beschreiben ist, wofür bisher keine theoretische Begründung gefunden wurde. Aus der an anderer Stelle ausführlich mitzuteilenden Ableitung geht klar hervor, daß dieses Verhalten auf den unterschiedlichen Raumbedarf der Moleküle zurückzuführen ist, und daß somit diesem Raumbedarf bei der physikalischen Adsorption eine entscheidende Rolle zukommt. Bekanntlich hat sich auch bei der zeitgemäßen Behandlung des thermodynamischen Verhaltens von makromolekularen Lösungen und der der Oberflächenspannung von Flüssigkeitsgemischen mit aller Deutlichkeit gezeigt, daß der Raumbedarf der Moleküle auch bei diesen Erscheinungen eine wichtige Rolle spielt. Unsere auf die Mischadsorption bezügliche Ableitung ist somit nur eine logische Weiterentwicklung dieser Denkweise.

Im obigen wurde eine kurze Übersicht über die Arbeiten unserer Forschungsgruppe bezüglich der Adsorption gegeben. Es sei noch an dieser Stelle unser Dank auch all unseren nicht mit Namen genannten Mitarbeitern ausgesprochen, insbesondere aber auch der Ungarischen Akademie der Wissenschaften für die freigiebige materielle und moralische Unterstützung, die sie unserer Arbeit zuteil werden ließ.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird ein Überblick der Arbeiten über Adsorption gegeben, die in den letzten Jahren im physikalisch-chemischen Laboratorium der Technischen Universität, Budapest, und im Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ung. Akademie der Wissenschaften in Budapest durchgeführt wurden. Es wird unter anderem über eine vereinfachte BET-Methode zur Oberflächenberechnung, über eine neue hydrostatische Waage zur Adsorptionsmessung, über die Bestimmung von Mischisothermen mit der Strömungsmethode, über die statistische Theorie der Mischadsorption, ferner über die Weiterverfolgung der Analogie zwischen Adsorption und Kondensation von Dämpfen berichtet.

LITERATUR

1. A. G. FOSTER: Journ. Chem. Soc. **1945**, 769, 773; N. C. WALKER und A. C. ZETTMAYER: Journ. Phys. Coll. Chem. **54**, 47 (1948). — I. F. DUNCAN, Trans. Far. Soc. **45**, 879 (1949); D. C. JONES: Journ. Chem. Soc. **1951**, 126 — M. I. KATZ: Anal. Chem., **26**, 734 (1954).

2. I. HALÁSZ: Dissertation (Budapest) 1953, S. 188.
3. N. CHAMBERS und N. KING: Journ. Chem. Soc. **1939**, 139.
4. G. SCHAY und GY. SZÉKELY: Acta Chim. Hung. **5**, 167 (1954).
5. H. GUÉRIN: Traité de Manipulation et d'Analyse des Gaz, 1952, p. 127.
6. I. HALÁSZ, G. SCHAY und S. SZŐNYI: Acta Chim. Hung. **8**, 143 (1955).

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF PHYSICAL ADSORPTION

G. SCHAY, I. HALÁSZ, F. NAGY, GY. SZÉKELY und S. SZŐNYI

(Institute of Physical Chemistry, Technical University, Budapest, and Central Research Institute for Chemistry, Hungarian Academy of Sciences, Budapest)

Received October 2, 1956

Summary

A short survey is given of investigations on adsorption which, in the course of the last years, were carried out in the Institute of Physical Chemistry of the Technical University, Budapest, and in the Central Research Institute of Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest. Mentioned are, among others, a simplified application of the BET method for the computation of surface areas, a new hydrostatic balance for the determination of adsorption isotherms, the extension of the flow method to the determination of the adsorption isotherms of gas mixtures, the statistical-mechanical theory of adsorption from mixtures, and the discussion of further inferences from the analogy between condensation and adsorption of vapours.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ФИЗИЧЕСКОЙ АДСОРПЦИИ

Г. ШАЙ, И. ХАЛАС, Ф. НАДЬ, ДЬ. СЕКЕЛЬ и Ш. СЕНИ

(Центральный химический исследовательский институт Венгерской Академии Наук, г. Будапешт и
Институт физической химии Технического Университета, г. Будапешт)

Поступило 2. октября 1956 г.

Резюме

В работе авторы дают краткий обзор исследований, проведенных ими в Институте физической химии Технического Университета и в Центральном химическом исследовательском институте Венгерской Академии Наук. Между прочим приводят упрощенный метод, основывающийся на уравнении БЕТ, для расчета наружности поверхности, новые гидростатические весы для определения адсорпционных изотерм, распространение поточного метода на определение адсорпционных изотерм газовых смесей, статистическомеханическую теорию адсорпции из смесей, а также дискуссию дальнейших выводов из аналогии, имеющейся между конденсацией и адсорпцией паров.

Prof. Dr. Géza SCHAY

István HALÁSZ

Ferenc NAGY

György SZÉKELY

Frau Sarolta SZŐNYI

Budapest XI. Sztoczek u. 2

ÜBER DIE WIRKUNG DES WECHSELSTROMES AUF DIE SAUERSTOFFÜBERSpannung AN PLATINELEKTRODE IN SCHWEFELSÄURELÖSUNGEN, I.

T. ERDEY-GRÚZ und I. SAFARIK

(Institut für Physikalische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 2. Dezember 1956

In Verbindung mit dem Studium des verwickelten Mechanismus der elektrolytischen Sauerstoffabscheidung ist die Aufklärung der Geschwindigkeitsverhältnisse der einzelnen Teilprozesse äußerst wichtig. Zu diesem Zwecke kann die auf das Polarisationspotential der Anode bzw. auf die Sauerstoffüberspannung ausgeübte Wirkung eines auf den elektrolysierenden Gleichstrom superponierten Wechselstromes verwendet werden.

Es stehen uns verhältnismäßig spärliche Kenntnisse zur Verfügung über die durch die Wirkung des Wechselstromes bedingten Änderungen des Polarisationspotentials der Anode bzw. der Sauerstoffüberspannung. Die Ausbildung eines einheitlichen Bildes über die genannten Verhältnisse wird durch die bisherigen Untersuchungen nicht ermöglicht. Nach GRUBE [1] wird die Polarisation der Platinanode durch den superponierten Wechselstrom (dessen Frequenz er jedoch nicht berücksichtigte) verringert. Er führt diese Erscheinung auf die Reduktion der an der Platinoberfläche gebildeten Oxyde zurück, bedingt durch die kathodische Phase des Wechselstromes. Hierdurch wird die zur Sauerstoffabscheidung erforderliche Energie, das heißt die Überspannung bei gegebener Stromdichte (bei gegebener Geschwindigkeit des Anodenprozesses) verringert.

Nach den Erfahrungen von GLASSTONE und REINOLDS [2] nimmt der Grenzstrom an der Anode unter der Wirkung eines Wechselstromes von der Frequenz von 10^6 Hz zu, doch konnten sie für diese Erscheinung keine eindeutige Erklärung geben. Von ERSCHLER [3] wurde die verringemde Wirkung des Wechselstromes auf die Konzentrationspolarisation untersucht. ALTMANN und BUSH [4] führten die depolarisierende Wirkung auf die Auflösung des Platins zurück, die dadurch zustande kommt, daß die an der Elektrodenoberfläche durch den Gleichstrom gebildete unlösliche Oxyde durch den Wechselstrom reduziert werden. RIUS und LLOPIS [5] fanden, daß die Korrosion der anodisch polarisierten Platinelektrode durch den Wechselstrom erhöht wird, und diese Wirkung um so geringer sei, je größer die Frequenz ist.

Aus den mit dem Wechselstrom durchgeführten Versuchen geht hervor, daß die Wirkung des Wechselstromes auf das Abscheidungspotential des Sauerstoffs verwickelt und von vielen Faktoren abhängig ist. Um den Reaktions-

mechanismus der Anodenvorgänge von dieser Seite aus zu beleuchten, errichteten wir es als nützlich, die Wirkung des auf die polarisierte Anode superponierten Wechselstromes einer systematischen Untersuchung zu unterziehen. Es wird in dieser unseren Mitteilung untersucht, wie sich das Potential der Platinanode bzw. die Polarisationskurve (das Polarisationspotential in Abhängigkeit von dem Logarithmus der Stromdichte) in Schwefelsäurelösungen, in Abhängigkeit von der Frequenz (ν) des superponierten Wechselstromes in einem Intervall von 50—20 000 Hz, ändert. Die Untersuchungen wurden einerseits in einer 2*n* Schwefelsäurelösung vorgenommen, in welcher die Bildung der Persulfate nicht einmal bei großen Stromdichten eintritt, andererseits wurde aber auch eine 9*n* Schwefelsäurelösung untersucht, in welcher für die anodische Bildung der Persulfate äusserst günstige Verhältnisse vorliegen.

Versuchsmethode

Unsere Versuche wurden in dem schon beschriebenen Apparat [6] durchgeführt. Der einzige Unterschied bestand darin, daß zwischen der Anode und Kathode außer dem von den Akkumulatoren gelieferten Gleichstrom auch ein Wechselstrom durchgeleitet wurde. Der letztere wurde von einem Elektronenröhrengenerator von variabler Frequenz mit einer Spannung von 5 Volt geliefert. Die Versuche wurden bei einer Temperatur von 25°C durchgeführt. Die Elektrode wurde vor den Versuchen eine Stunde hindurch mit einem Strom von 0,1 A/cm² anodisch polarisiert. Unter diesen Bedingungen konnten die Werte des Polarisationspotentials bis auf etwa 1 Centivolt reproduziert werden.

Versuchsergebnisse und ihre Diskussion

Unter unseren Versuchsbedingungen nimmt das Polarisationspotential der Platinanode in Schwefelsäurelösungen unter der Wirkung eines Niederfrequenzstromes ab, um bei Erhöhung der Frequenz wieder zuzunehmen (siehe die Abbildungen). Das Polarisationspotential (φ Volt gegen die Normal-Wasserstoffelektrode) ändert sich bei geringen Stromdichten — von einigen wenigen Ausnahmen abgesehen — auch unter diesen Bedingungen (ähnlich wie im Falle eines reinen Gleichstromes) annähernd linear mit dem Logarithmus der Stromdichte (i A/cm²):

$$\varphi = A + b \log i, \quad (1)$$

wo A und b von der Stromdichte unabhängige Konstanten darstellen (siehe Abb. 1—4).

Da in einer Lösung von konstanter Schwefelsäurekonzentration das reversible Potential der Sauerstoffelektrode konstant ist, ändert sich unter diesen Bedingungen auch die Überspannung im Sinne der Relation (1).

Das Maß der Abnahme des Polarisationspotentials hängt wesentlich von der Frequenz des superponierten Wechselstromes, von der Stromdichte des Gleichstromes und der Konzentration der Lösung ab.

Mit der Zunahme der Frequenz weist die Depolarisation in der Nähe von 500 und 2000 Hz sowohl in einer 2n wie auch in einer 9n Lösung ein Maximum auf (gleichzeitig weist das Polarisationspotential ein Minimum auf) (siehe Abb. 5 und 6), woraus gefolgert werden muß, daß die durch den Wechselstrom

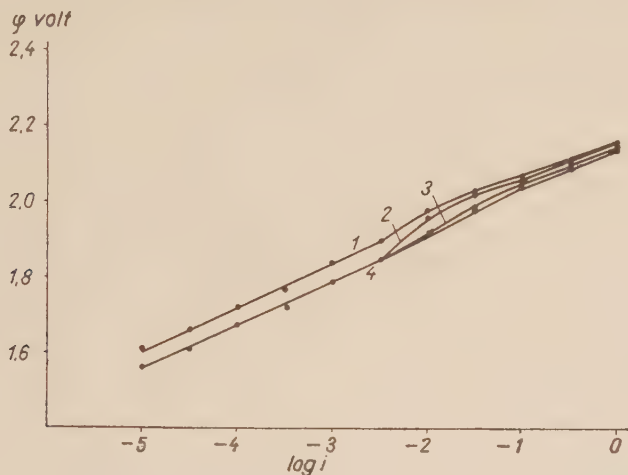


Abb. 1. 2n H_2SO_4 , Kurve 1: —Hz, $b_1 = 0,106$; Kurve 2: 50 Hz, $b_2 = 0,118$; Kurve 3 : 200 Hz, $b_3 = 0,118$; Kurve 4: 500 Hz, $b_4 = 0,118$

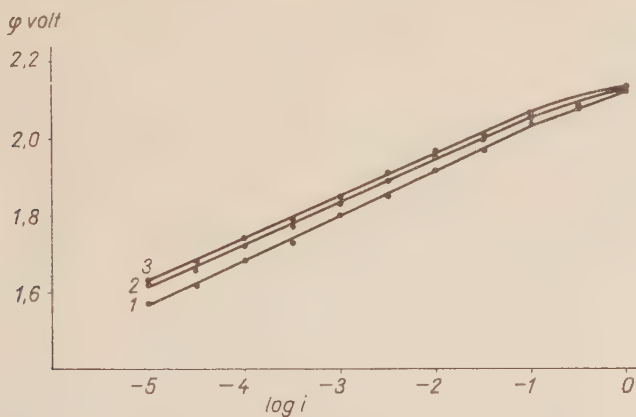


Abb. 2. 2n H_2SO_4 , Kurve 1: 1000 Hz, $b_1 = 0,117$; Kurve 2: 2000 Hz, $b_2 = 0,114$; Kurve 3 : 10000 Hz, $b_3 = 0,110$

beeinflussbare Phase des Elektrodenvorganges am ehesten durch eine Wirkung, die der Größenordnung nach etwa 10^{-2} — 10^{-3} sec andauert, beschleunigt werden kann. Wirkungen von kürzerer Dauer vermögen diese Phase in einem stets abnehmenden Maße zu beeinflussen. Der geschwindigkeitsbestimmende Teilvorgang bedarf somit unter den gegebenen Bedingungen einer durchschnittlichen Zeitdauer von der angegebenen Größenordnung.

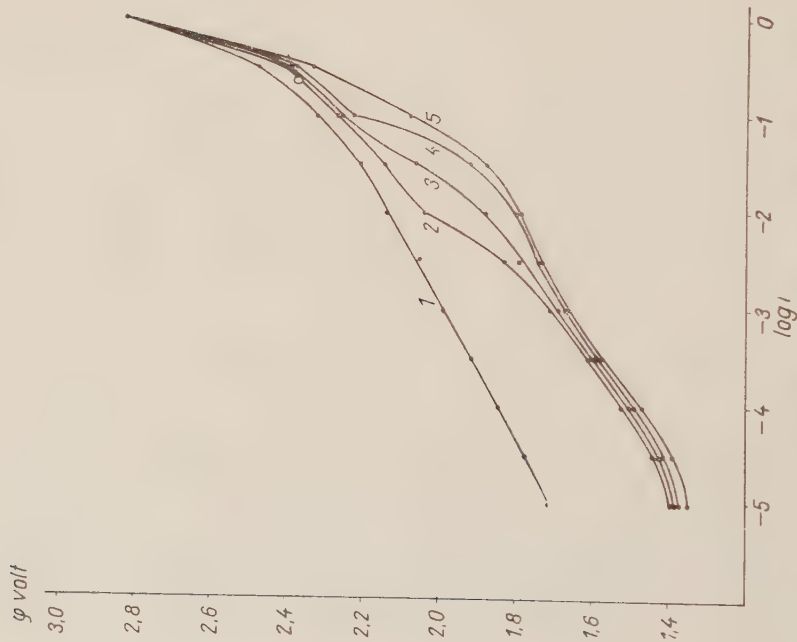


Abb. 3. 9n H_2SO_4 , Kurve 1: $H_z, b_1 = 0,145$; Kurve 2: 50 Hz, $b_2 = 0,182$; Kurve 3: 200 Hz, $b_3 = 0,184$; Kurve 4: 500 Hz, $b_4 = 0,173$; Kurve 5: 1 000 Hz, $b_5 = 0,190$

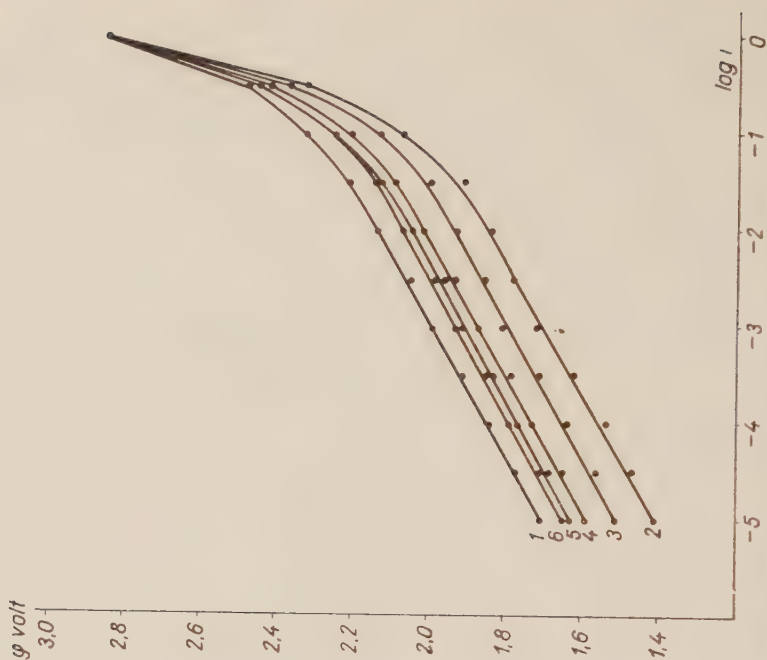


Abb. 4. 9n H_2SO_4 , Kurve 1: $H_z, b_1 = 0,145$; Kurve 2: 2 000 Hz, $b_2 = 0,148$; Kurve 3: 5 000 Hz, $b_3 = 0,143$; Kurve 4: 10 000 Hz, $b_4 = 0,145$; Kurve 5: 15 000 Hz, $b_5 = 0,144$; Kurve 6: 20 000 Hz, $b_6 = 0,144$

In einer 2n Schwefelsäurelösung (siehe Abb. 2 und 5) nimmt das Polarisationspotential bei geringen Stromdichten (10^{-5} — 10^{-3} A/cm²) unter der Wirkung eines Wechselstromes von der Frequenz von 50 Hz um etwa 0,05 Volt ab. Bis zu einer Frequenz von etwa 1000 Hz verbleibt das Polarisationspotential bei diesem Wert, um dann wieder zuzunehmen und in der Nähe von 2000 Hz den dem reinen Gleichstrom entsprechenden Wert zu erreichen (siehe

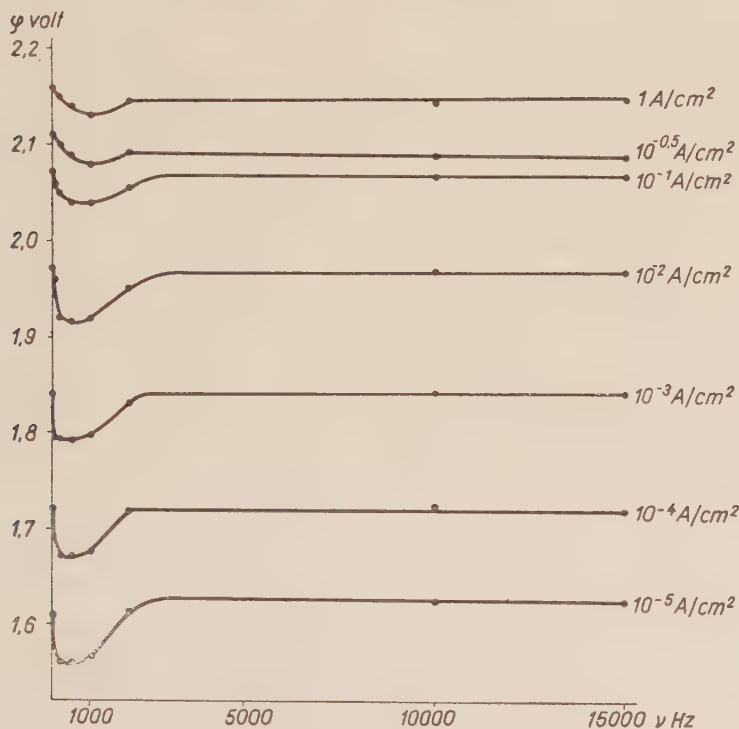


Abb. 5. 2n H₂SO₄

Tabelle I). Bei größeren Stromdichten (ab etwa 10^{-2} A/cm²) nimmt die Wirkung des Wechselstromes, insbesondere bei niedrigen Frequenzen, ab, und es bildet sich für diese verringernde Wirkung bei 1000 Hz ein etwas schärferes, jedoch niedrigeres Maximum aus. Bei einer Stromdichte von 1 A/cm² beträgt die Verringerung nur mehr 0,03 Volt. Die Art der Abhängigkeit von der Frequenz weist darauf hin, daß zwischen den Werten von 10^{-3} und 10^{-2} A/cm² sich ein neuer Vorgang in Gang setzt, was auch daraus zu sehen ist (siehe Abb. 1), daß die dem 50 Hz entsprechende Polarisationskurve bei dieser Stromdichte von der Geraden aufwärts abbiegt und beinahe die dem reinen Gleichstrom entsprechende Polarisationskurve erreicht.

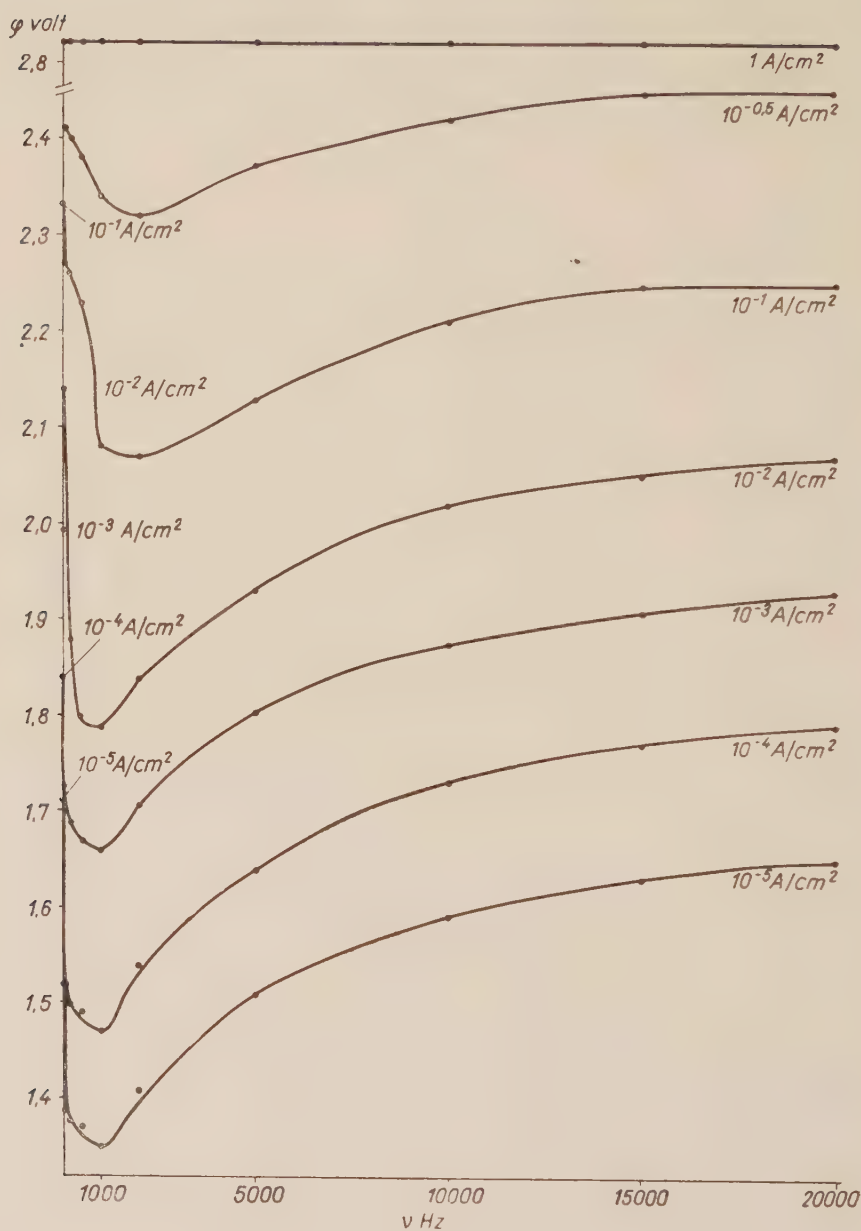
Abb. 6. 9n H_2SO_4

Tabelle I

Die durch den Wechselstrom bedingte maximale Depolarisation ($\Delta \varphi_{\max}$) bei verschiedenen Stromdichten

$i, \text{ A/cm}^2$	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	$10^{-0,5}$	1
$\Delta \varphi_{\max}$ Volt in 2n Lsg.	0,05	0,05	0,05	0,06	0,03	0,03	0,03
$\Delta \varphi_{\max}$ Volt in 9n Lsg.	0,34	0,36	0,32	0,35	0,27	0,16	0,00

Die aus dem linearen Anteil der Polarisationskurven berechneten b -Werte werden durch den Wechselstrom nur wenig erhöht (siehe Tabelle II).

In einer 9n Schwefelsäurelösung wird das Anodenpotential durch den superponierten Wechselstrom in einem wesentlich höheren Maße als in der verdünnteren Lösung erniedrigt (siehe Abb. 3 und 4 sowie Tabelle I). Diese depolarisierende Wirkung ist bei geringen Stromdichten (bis 10^{-2} A/cm^2) bei 1000 Hz die größte (etwa 0,35 Volt), bei größeren Stromdichten nimmt indessen die Wirkung ab, und ihr Maximum verschiebt sich auf 2000 Hz. Bei einer Stromdichte von 1 A/cm^2 übt der Wechselstrom auf das Polarisationspotential keine Wirkung mehr aus. Nach dem Minimum des Polarisationspotentials (das heißt, nach dem Maximum der depolarisierenden Wirkung) nimmt das Polarisationspotential mit der Zunahme der Frequenz nur graduell zu, und bei geringen Stromdichten wird der dem reinen Gleichstrom entsprechende Wert nicht einmal durch einen Wechselstrom von 20 000 Hz Frequenz erreicht.

Es ist auffallend, daß das Polarisationspotential bei geringen Stromdichten schon unter der Wirkung eines Wechselstromes von der Frequenz von 50 Hz in hohem Maße abnimmt. Bei größeren Stromdichten ist indessen die Wirkung eines Wechselstroms von 50 Hz Frequenz geringer, und die Depolarisation erreicht ihr Maximum bei einer Frequenz von 1000—2000 Hz.

Bis zu Frequenzen von 2000—20 000 Hz verlaufen die Polarisationskurven auch in der 9n Schwefelsäurelösung linear, und der Wert des Koeffizienten b weicht von dem der durch reinen Gleichstrom erreichten Polarisation entsprechenden Wert nicht wesentlich ab (siehe Abb. 4 und Tabelle II). Bei

Tabelle II

Die Änderungen von b unter der Wirkung des Wechselstromes

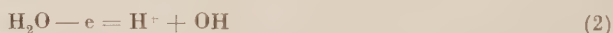
Frequenz	0	50	200	500	1000	2000	10 000	20 000
b in 2n Lsg. ...	0,106	0,118	0,118	0,118	0,117	0,124	0,110	—
b in 9n Lsg. ...	0,145	0,182	0,184	0,173	0,190	0,148	0,145	0,144

niedrigeren Frequenzen (siehe Abb. 3) verlaufen jedoch die Polarisationskurven lediglich in einem verhältnismäßig schmalen Intervall linear, und bei den geringsten untersuchten Stromdichten biegen sie nach oben. Dies weist darauf hin, daß durch die niedrigen Frequenzen (50—100 Hz) auch Vorgänge betroffen werden, in denen durch die hohen Frequenzen keine Veränderung hervorgerufen wird. Die aus dem linearen Anteil der Polarisationskurven berechneten b -Werte liegen wesentlich höher als im Falle des reinen Gleichstromes.

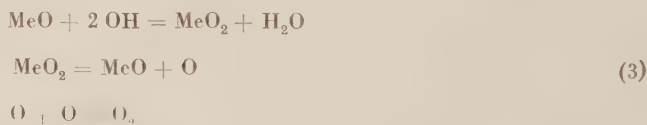
Die Abnahme der depolarisierenden Wirkung in einer 9*n* Lösung beginnt bei derjeniger Stromdichte, bei welcher die Polarisationskurve $\eta = A + b \log i$ von der Geraden abweicht. Es kann nachgewiesen werden [6], daß die Persulfatbildung an der Anode in einem beträchtlichen Maße in diesem Punkt sich in Gang setzt, und dieser Vorgang tritt mit der Zunahme der Stromdichte immer mehr in den Vordergrund. Unter Bedingungen, die dem linearen Anteil der Polarisationskurve entsprechen, besteht der dominierende Elektrodenvorgang, sowohl in der verdünnten wie auch in der konzentrierten Lösung, in der Sauerstoffabscheidung.

Auf Grund dieser Befunde kann angenommen werden, daß durch den Wechselstrom die Polarisation der Sauerstoffentwicklung erniedrigt wird, das heißt, dieser Vorgang wird beschleunigt, während die Persulfatbildung durch den Wechselstrom nicht wesentlich beeinflusst wird.

Die Reaktionskinetik der elektrolytischen Sauerstoffentwicklung ist noch bei weitem nicht gebührend aufgeklärt, soviel ist jedoch wahrscheinlich, daß in saurer Lösung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in dem Übergang eines Elektrons von dem Wassermolekül auf die Anode besteht:

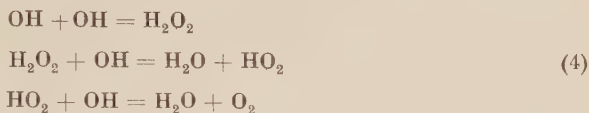


Diesem Vorgang folgt dann eine rasche Umwandlung des OH-Radikals. Es steht fest, daß an einer frischen Platinoberfläche die Sauerstoffüberspannung geringer ist, als an einer Oberfläche, von welcher bereits Sauerstoff adsorbiert wurde, bzw. an welcher sich die aus den Oberflächenoxyden bestehende Schicht bereits ausgebildet hat. An dieser letzteren wird somit die Aktivierungsenergie des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes größer sein als an der reinen Metalloberfläche. Es ist indessen noch nicht genügend geklärt, ob sich in der Sauerstoffentwicklung die an der Anode gebildeten Oberflächenoxyde auf irgendeine Weise unmittelbar beteiligen, die etwa durch die folgenden schematischen Gleichungen angedeutet werden dürfte:



(mit Me wird das Elektrodenmetall bezeichnet).

Die weitere Umsetzung der OH Radikale kann auch ohne die unmittelbare Teilnahme der Oberflächenoxyde vor sich gehen, etwa nach den folgenden schematischen Gleichungen [7] :



oder z. B. :



Die durchschnittliche Lebensdauer der äußerst reaktionsfähigen freien Hydroxylionen ist um viele Größenordnungen geringer als 10^{-3} sec. Es kann somit nicht angenommen werden, daß die homogene Reaktion der Hydroxylionen durch einen Wechselstrom von der Frequenz von 10^3 Hz wesentlich beeinflußt werde. Infolgedessen kann der Vorgang (4) oder (5) in der depolarisierenden Wirkung des Wechselstromes kaum eine Rolle spielen.

Man könnte daran denken, daß durch den Wechselstrom die Orientation der an dem Elektrodenvorgang teilnehmenden Wassermoleküle beeinflußt, und daß der Vorgang (2) durch die für den Elektronenübergang günstige Orientation beschleunigt wird. Es ergibt sich aber aus hydrodynamischen Berechnungen [8], daß die Einstellung der Wassermoleküle in die Richtung des Kraftfeldes eine Zeitdauer der Größenordnung von etwa 10^{-13} sec. beansprucht. Wird auch der Umstand in Betracht gezogen, daß die Verdrehung der an der Anodenoberfläche adsorbierten Wassermoleküle durch die Adsorptionskräfte in einem gewissen Maße beeinträchtigt wird, so gelangt man doch zu dem Ergebnis, daß die durch die Verdrehung der Wassermoleküle erforderliche Zeitdauer durch diese Wirkung um höchstens ein bis zwei Zehnerpotenzen erhöht werden kann. Es kann daher nicht angenommen werden, daß das bei einer Frequenz von 10^{-2} — 10^{-3} Hz beobachtete Maximum der depolarisierenden Wirkung des Wechselstromes eine Folge der auf die Orientation der Wassermoleküle ausgeübten Wirkung darstelle.

Unter unseren Versuchsbedingungen kann in der depolarisierenden Wirkung des Wechselstromes auch der Diffusionsvorgang keine dominierende Rolle spielen, schon aus dem Grunde nicht, da die beobachtete Ausbildung des Maximums der Depolarisation durch die Diffusionsvorgänge nicht erklärt werden kann.

All dies weist darauf hin, daß die Depolarisation auf eine, durch den Wechselstrom auf die Bildung bzw. Zersetzung der Oberflächenoxyde bedingte, Wirkung zurückgeführt werden muß.

Diese auf die Oberflächenoxyde ausgeübte Wirkung kann mehrere Formen annehmen. So kann z. B. das infolge der anodischen Polarisation entstandene

(höhere) Oxyd durch die kathodische Phase deformiert oder zu einem niedrigeren Oxyd bzw. zu Metall reduziert werden, wodurch die Abscheidung des Sauerstoffs erleichtert bzw. beschleunigt wird. Die anodische Phase des Wechselstroms sucht den ursprünglichen Zustand wiederherzustellen. Aus dem Polarisationsminimum in dem Gebiete der geringen Frequenzen kann man darauf schließen, daß die, durch die anodische Phase bedingte Änderung langsamer ist, als die durch die kathodische Phase bedingte. Dies weist wiederum darauf hin, daß es sich bei dieser Änderung nicht lediglich um eine Deformation handelt (diese ist ja ein äußerst schnell vor sich gehender Vorgang), vielmehr muß eine chemische Umsetzung stattfinden. Um die beobachteten Effekte auf diese Weise erklären zu können, muß angenommen werden, daß in diesem Intervall die Reduktion der Oberflächenoxyde viel schneller als die Oxydation vor sich geht. Bis zu der dem Minimum entsprechenden Frequenz wird während der Zeitspanne der anodischen Phase lediglich nur ein Teil der während der kathodischen Phase gebildeten niedrigeren Oxyde (oder des gebildeten Metalls) oxydiert, diese letzteren sind somit, in zeitlichem Durchschnitt genommen, in einer relativ größeren Menge vorhanden, als es dem durch den reinen Gleichstrom hervorgerufenen Zustand entspricht. In diesem Intervall wird mit der Erhöhung der Frequenz nur die oxydierende Wirkung der anodischen Phase eine beträchtliche Abnahme erfahren. Mit der weiteren Erhöhung der Frequenz wird jedoch auch die Reduktion in einem wachsenden Maße zurückbleiben, da doch in diesem Intervall schon die beschränkte Geschwindigkeit der Reduktion die volle Entwicklung der Wirkung der kathodischen Phase verhindert. Der der wechselstromlosen anodischen Polarisation entsprechende Zustand der Elektrodenoberfläche wird also im zeitlichen Durchschnitt immer mehr angenähert und schließlich praktisch auch erreicht.

In einer 9n Schwefelsäurelösung vermindert sich die depolarisierende Wirkung des Wechselstromes ab derjenigen Stromdichte bzw. demjenigen Potential, bei welcher die Persulfatbildung in beträchtlichem Maße in Gang kommt, um schließlich ganz abzuklingen. Hieraus kann gefolgert werden, daß in dem Mechanismus die Persulfatbildung demjenigen Stoff, dessen Zustand durch den Wechselstrom verändert wird (nach unserer Ansicht den Oberflächenoxyden), keine geschwindigkeitsbestimmende Rolle zukommt.

Die depolarisierende Wirkung des Wechselstromes in einer 9n Schwefelsäurelösung weicht außer den oben Angeführten noch auch in anderer Hinsicht von der in der 2n Lösung auftretenden Wirkung ab. Die in der konzentrierteren Lösung bei geringen Stromdichten und unter der Wirkung von niedrigen Frequenzen auftretende Polarisation besitzt bei einer Frequenz von 100 Hz ein verhältnismäßig großes und scharfes Maximum (siehe Abb. 6 und Tabelle I). Die Depolarisation beträgt bereits bei einer Frequenz von 50 Hz etwa 0,30 Volt, und wächst mit der Erhöhung der Frequenz nur mehr um etwa 0,05 Volt an. Mit der Erhöhung der Stromdichte bleibt die Größe des Maximums

(bzw. das Minimum der Polarisation) praktisch unverändert, solange die Persulfatbildung sich nicht in Gang setzt. Von der dem Beginn der Persulfatbildung entsprechenden Stromdichte an wird die Polarisation durch den Wechselstrom von der Frequenz von 50 Hz weniger erniedrigt (z. B. um 0,04 Volt bei der Stromdichte von 10^{-1} A/cm²), doch wächst diese Wirkung in dem Intervall von 50—100 Hz beträchtlich an (um 0,23 Volt bei der Stromdichte von 10^{-1} A/cm²). In einer 2n Lösung ist das Maximum der Depolarisation auch bei geringen Stromdichten klein (0,05 Volt, siehe Abb. 5 und Tabelle I). Nach dem Maximum nimmt die Depolarisation rapid ab, und das Anodenpotential erreicht schon bei etwa 2000 Hz den ohne Wechselstrom beobachteten Wert. Das Maximum der Depolarisation wird bei größeren Stromdichten etwas flacher und verschiebt sich gegen die höheren Frequenzen, doch bleibt es auch bei den größten Stromdichten bestehen. Dies hängt offenbar damit zusammen, daß in diesen Lösungen keine Persulfatbildung eintritt, und daß die Sauerstoffabscheidung durchwegs der dominierende Vorgang bleibt. Die ausführliche Erklärung der beobachteten Effekte bedarf jedoch noch weiterer Versuche.

In der Gegend der dem Maximum der depolarisierenden Wirkung entsprechenden Frequenzen nimmt der Koeffizient b gegen den bei reinem Gleichstrom beobachteten Wert zu (siehe Tabelle I und II). Diese Zunahme ist besonders in der 9n Lösung beträchtlich.

Im Sinne der Kinetik der Elektrodenvorgänge hängt der Wert von b davon ab, wie sich die energetische Struktur der Doppelschicht von dem Standpunkte der Aktivierungsenergie des geschwindigkeitsbestimmenden Vorganges aus gestaltet [9]. Aus der Veränderung von b kann im Sinne der Theorie darauf geschlossen werden, daß die Adsorption der an dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt teilnehmenden Moleküle an der Oberfläche eine Veränderung erfuhr. Da nach unserer Voraussetzung die Abnahme der Polarisation unter der Wirkung des Wechselstromes durch die Veränderung des durchschnittlichen Oxydationszustandes der Oberfläche bedingt wird, ist es durchaus verständlich, daß damit in Verbindung auch die Adsorptionsverhältnisse eine Veränderung erleiden. Es bedarf noch weiterer Klärung, warum die depolarisierende Wirkung — obschon in geringerem Maße — auch bei solchen Frequenzen in der 9n Lösung besteht, bei welchen der Wert von b praktisch ebenso groß ist wie im Falle der Polarisation mit reinem Gleichstrom. Es muß indessen bemerkt werden, daß dieser Umstand in keinem Widerspruch mit der obenstehenden Erklärung steht, da doch der Wert von b durch die Symmetrieverhältnisse der Energiefunktion bestimmt wird und nicht durch die Größe der Aktivierungsenergie, die bezüglich der Größe der Überspannung maßgebend ist.

Der Umstand, daß in konzentrierterer Schwefelsäurelösung die depolarisierende Wirkung des Wechselstromes bei geringen Stromdichten derjenigen in der verdünnteren Lösung wesentlich überlegen ist — obschon bei diesen Bedingungen der Elektrodenvorgang in beiden Lösungen die Sauerstoffab-

scheidung ist — kann vielleicht darauf zurückgeführt werden, daß in konzentrierter Lösung an einem wesentlich größeren Anteil der Elektrodenoberfläche Sulfat- und Hydrosulfationen adsorbiert sind, als in der verdünnteren Lösung. Infolge dessen steht den Wassermolekülen ein kleinerer Anteil zur Verfügung. Bei den den geringen Stromdichten entsprechenden Potentialen nehmen die Sulfat- bzw. Hydrosulfationen an dem Elektrodenvorgang nicht Teil, wodurch ein verhältnismäßig hoher Anteil der Elektrodenoberfläche gleichsam passiviert wird. Als Folge dessen wird die effektive Stromdichte an den Stellen, die von den den Elektrodenvorgang aufrechterhaltenden Wassermolekülen besetzt sind, wesentlich erhöht. Man kann sich auch vorstellen, daß unter der deformierenden Wirkung der adsorbierten Anionen die Reduktion der benachbarten, Wassermoleküle adsorbierenden Oberflächenoxyde erleichtert wird (bzw. ihre Oxydation erschwert), wodurch die depolarisierende Wirkung ansteigt. Diese Fragen sowie auch die zur Erklärung der beobachteten Effekte dienenden Annahmen bedürfen noch weiterer Versuche bzw. einer weiteren Klärung.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die Änderung des Polarisationspotentials der Platinanode (φ Volt gegen die Normal-Wasserstoffelektrode) unter der Wirkung des auf den Gleichstrom superponierten Wechselstroms in einer 2*n* und einer 9*n* Schwefelsäurelösung untersucht. Der Wechselstrom übt eine, von den Bedingungen abhängige depolarisierende Wirkung aus, deren Größe von der Frequenz (ν Hz), der Stromdichte des polarisierenden Gleichstroms (i A/cm²) und der Konzentration der Schwefelsäure abhängt.

Die Polarisationskurven $\varphi = A + b \log i$ verlaufen, von wenigen Ausnahmen abgesehen, bei geringen Stromdichten in dem der Sauerstoffabscheidung entsprechenden Intervall linear (siehe Abb. 1—4). Der Wert von b wird in der 2*n* Lösung durch den superponierten Wechselstrom ein wenig erhöht. In der 9*n* Lösung wächst b unter der Wirkung eines Wechselstroms von der Frequenz von 50—1000 Hz im Vergleich mit dem dem reinen Gleichstrom entsprechenden Wert wesentlich an, durch einen Strom von höherer Frequenz wird jedoch der Wert von b nicht mehr wesentlich verändert (siehe Tabelle II).

In der 2*n* Schwefelsäurelösung wird die Polarisation durch den Wechselstrom niedriger Frequenz um etwa 0,05 Volt erniedrigt (Abb. 5 und Tabelle I), und die Polarisation weist bei einer Frequenz von etwa 500—1 000 Hz ein Minimum auf (bzw. die Depolarisation weist ein Maximum auf). Mit weiterer Erhöhung der Frequenz nimmt die Depolarisation ab, und bei etwa 2000 Hz erreicht die Polarisation den, dem reinen Gleichstrom entsprechenden Wert. Bei größeren Stromdichten wird das Minimum der Polarisation kleiner, doch bleibt es bestehen.

In der 9*n* Schwefelsäurelösung wird bei geringen Stromdichten (bei denen der dominierende Anodenvorgang in der Sauerstoffabscheidung besteht) die Polarisation der Anode durch den superponierten Wechselstrom niedriger Frequenz bedeutend verringert (um etwa 0,35 Volt, siehe Abb. 5 und Tabelle I). Die depolarisierende Wirkung weist bei etwa 1000 Hz ein Maximum (die Polarisation ein Minimum) auf. Indessen wächst die Polarisation bei höheren Frequenzen wiederum an. Die dem Maximum der Depolarisation entsprechende Polarisationsabnahme ist in demjenigen Intervall, in welchem die Sauerstoffabscheidung den dominierenden Elektrodenvorgang darstellt, von der Stromdichte unabhängig. Sobald die Persulfatbildung an der Anode mit der Zunahme des Anodenpotentials bzw. der Stromdichte graduell in den Vordergrund tritt, nimmt die depolarisierende Wirkung des superponierten Wechselstroms ab. Bei einer Stromdichte von 1 A/cm² weist der Wechselstrom keine depolarisierende Wirkung mehr auf.

Auf Grund der beobachteten Effekte kann festgestellt werden, daß der superponierte Wechselstrom die Überspannung der Sauerstoffabscheidung erniedrigt bzw. diesen Vorgang befördert, auf die Persulfatbildung ist er aber wirkungslos. Es kann angenommen werden, daß die Wirkung des Wechselstromes in der periodischen Reduktion und Oxydation der Ober-

flächenoxyde des Platins besteht, und daß die Oxydation langsamer als die Reduktion vor sich geht. Demgemäß bleibt das Maß der Oxydation bei niedrigen Frequenzen hinter dem der Reduktion zurück. Dagegen bei höheren Frequenzen nimmt wegen der Beschränktheit der Geschwindigkeit beider Vorgänge die depolarisierende Wirkung des Wechselstromes ab. Die in den konzentrierteren Lösungen auftretende große depolarisierende Wirkung mag vielleicht damit zusammenhängen, daß in diesen Lösungen in höherem Maße als in den verdünnten Lösungen Sulfat- bzw. Hydrosulfationen an der Elektrodenoberfläche adsorbiert werden, demzufolge steht nur ein geringerer Anteil der Oberfläche den zur Sauerstoffabscheidung notwendigen Wassermolekülen zur Verfügung.

Die Versuche weisen darauf hin, daß in der Persulfatbildung den Oberflächenoxyden des Platins keine geschwindigkeitsbestimmende Rolle zukommt.

LITERATUR

1. G. GRUBE: Zeitschr. für Elektrochemie, **24**, 237 (1918).
2. S. GLASSSTONE und D. REYNOLDS: Trans. Faraday Soc. **29**, 399 (1933).
3. B. W. ERSCHLER: Ж. физ. хим. (Z. phys. Chem.) **22**, 683 (1948).
4. S. ALTMANN und R. H. BUSH: Trans. Faraday Soc. **45**, 720 (1949).
5. A. RIUS und J. LLOPIS: Chem. Abstr. **49**, 8006 (1955.)
6. T. ERDEY-GRÚZ und I. SAFARIK: Acta Chim. Hung. **13**, 159 (1957).
7. Über ausführliche Behandlung einiger möglicher Mechanismen der elektrolytischen Sauerstoffabscheidung siehe J. O' M. BOCKRIS: Journ. Chem. Phys. **24**, 817 (1956).
8. Siehe z. B. A. GIERER und K. WIRTZ, Ann. Phys. (6), **6**, 271 (1949); B. E. CONWAY, J. O' M. BOCKRIS und H. LINTON: Journ. Chem. Phys. **24**, 844 (1956).
9. Vergleiche z. B. A. N. FRUMKIN, W. S. BACOTSKIJ, Z. A. JOFA und B. N. Kabanow: Кинетика электродных процессов (Kinetik der Elektroprozesse), Moskau, 1952. S. 161—171. Obgleich sich diese Erörterungen auf die Wasserstoffscheidung beziehen, sinngemäß können sie auch auf die Sauerstoffabscheidung bezogen werden.

EFFECT OF ALTERNATING CURRENT ON THE OVERPOTENTIAL OF OXYGEN ON PLATINUM ANODE IN SOLUTIONS OF SULPHURIC ACID. I

T. ERDEY-GRÚZ und I. SAFARIK

(Institute of Physical Chemistry, L. Eötvös University, Budapest)

Received December 2, 1956

S u m m a r y

The changes of the polarisation potential of a platinum anode (against a normal hydrogen electrode of φ v.) under the action of alternating current, superimposed to direct current, were examined in a 2,0 *N* and 9,0 *N* solution of sulphuric acid. A depolarising action of the alternating current was observed, the strength of which was correlated with the frequency (γ Hz), the current density of direct current polarisation (i amp./sq. cm), and the concentration of sulphuric acid.

The polarisation curves ($\varphi = A + b \log i$) proved to be lineary, with few exceptions, when working in the interval of oxygen evolution and at low current densities (Figs. 1—4). In a 2,0 *N* solution the value of b slightly increases under the action of superimposed alternating current. In a 9,0 *N* solution, however, under the action of alternating current of a frequency of 50—1000 Hz, the value of b significantly rose in comparison to that which was observed with direct current. When the frequency of alternating current was further increased, the value of b did not appreciably change (Table II).

Alternating current of low frequency reduced polarisation in a 2,0 *N* solution of sulphuric acid by about 0,05 v. (Fig. 5, Table I), the minimum value of polarisation (and the maximum of depolarisation) appears at about 500—1000 Hz. Further rise in frequency reduced depolarisation, until polarisation attains at about 2000 Hz a value corresponding to that with direct current alone. In case of higher current densities, polarisation shows a lower minimum, which then does not disappear.

When in a 9,0 *N* solution of sulphuric acid low current densities are applied (at which the evolution of oxygen represents the dominating process on the electrode), the anodic polarisation is appreciably (by about 0,35 v., see Fig. 6 and Table I) reduced by superposing alternating current of low frequency. The maximum of depolarising action (and the minimum of polarisation) appears at about 1000 Hz, whereas the value of polarisation again rises at higher frequencies. The decrease of polarisation corresponding to the maximum value of depolarisation proved to be independent of current density in the interval, where oxygen evolution in the dominating electrode process. As the formation of persulphate gradually increases on the anode, parallel to the rise of anode potential and current density, respectively; the depolarising action of superposed alternating current is reduced until no depolarising action of alternating current can be observed at a current density of 1,0 amp./sq. cm.

On the basis of the observed phenomena, it can be stated that the overpotential of oxygen evolution is reduced by a superposed alternating current. In other words, superposition of alternating current promotes the process of oxygen evolution, being, however, inefficient against the formation of persulphate. The use of alternating current presumably affects the superficial oxides of platinum by the periodic alternation of reductions and oxidations: oxidations taking place slower than reductions. At low frequencies the degree of oxidations ranges below that of reductions. However, at higher frequencies, the depolarising action of alternating current decreases, due to the limited velocities of both processes. The strong depolarising action observed in solutions of higher concentration may probably be interpreted in the sulphate and hydrosulphate ions, respectively, which are absorbed by electrode surface to a greater extent in solutions of higher concentrations, than in dilute solutions, and accordingly there remains only a smaller part of electrode surface for water molecules required by for the evolution of oxygen.

The experiments show that the superficial oxides of platinum take no part in the determination of the rate of formation of persulphate.

ВЛИЯНИЕ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА НА ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ КИСЛОРОДА НА ПЛАТИНОВОМ АНОДЕ В РАСТВОРЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ, I

Т. ЭРДЕИ-ГРУЗ и И. ШАФАРИК

(Кафедра физической химии Университета им. Л. Этвеша, г. Будапешт)

Поступило 2. декабря 1956 г.

Резюме

Авторы изучали изменение поляризационного потенциала (φ вольт по отношению к нормальному водородному электроду) платинового анода под влиянием наложенного на постоянный ток переменного тока, в 2 н. и 9 н. растворах серной кислоты. Переменный ток — в зависимости от условий — оказывает деполяризационное действие, величина которого зависит от частоты (γ Hz), плотности тока прямой токовой поляризации (i А/см²) и концентрации серной кислоты.

Поляризационные кривые $\varphi = A + b \log i$ при небольших плотностях тока — за незначительным исключением — являются линейными в интервале, соответствующем выделению кислорода (рисунок 1—4). Наложённый переменный ток несколько увеличивает величину b в 2 н. растворе, в 9 н. растворе величина b под влиянием переменного тока частотой в 50—1000 Hz значительно увеличивается по сравнению с значением, соответствующим чистому постоянному току, но ток высшей частоты не изменяет значительно величину b (см. таблицу № 2).

В 2 н. растворе серной кислоты низкочастотный переменный ток снижает поляризацию примерно на 0,05 вольта (рисунок 5., таблица № 1.), которая около 500—1000 Hz обнаруживает минимум (деполяризация — максимум). Дальнейшее повышение частоты уменьшает деполяризацию, а поляризация около 2000 Hz достигает значения, соответствующего чистому постоянному току. При более значительных плотностях тока минимум поляризации становится меньшим, но все-таки имеется.

В 9 н. растворе серной кислоты при небольших плотностях тока (при которых выделение кислорода является господствующим электродным процессом), низкочастотный наложенный переменный ток значительно (примерно на 0,35 вольта, см. рисунок 6. и таблицу № 1.) снижает поляризацию анода. Деполяризующее действие обнаруживает

максимум (поляризация — минимум) около 1000 Hz, но при высших частотах поляризация вновь повышается. Снижение поляризации, соответствующее максимуму деполяризации, является независимым от плотности тока в интервале, в котором выделение кислорода представляет собой господствующий электродный процесс. По мере того, как с увеличением анодного потенциала, собственно плотности тока на первый план выступает образование персульфата на аноде, снижается деполяризационное действие наложенного переменного тока. При плотности тока в 1 А/см² переменный ток уже не обладает деполяризующим действием.

На основании наблюдаемых явлений можно установить, что наложенный ток снижает перенапряжение кислорода, т. е. ускоряет процесс, но на образование персульфата не действует. Можно предположить далее, что переменный ток действует посредством периодического восстановления и окисления поверхностных окисей платины, при чем окисление проходит медленней, чем восстановление. Поэтому при низких частотах степень окисления отстает от степени восстановления. Но при более высоких частотах — вследствие ограниченной скорости обоих процессов — уменьшается деполяризующее действие переменного тока. Большое деполяризующее действие, имеющее место в более концентрированных растворах, объясняется повидимому тем, что в последних на поверхности электрода в более значительной степени адсорбируются сульфат- и гидросульфат-ионы, чем в менее крепких растворах, и в результате этого только меньшая часть поверхности остается в распоряжении молекул воды, необходимых для выделения кислорода.

Проведенные исследования указывают на то, что в образовании персульфатов поверхностные окислы платины не играют роли, определяющей скорость процесса.

Prof. Dr. Tibor ERDEY-GRÚZ	}	Budapest, VIII., Puskin u. 11—13
Imre SAFARIK		

FLAVONOIDE, IV.

REDUKTION DES FLAVANONS UND DES 2'-OXY-CHALKONS

R. BOGNÁR und M. RÁKOSI

(Institut für Organische Chemie der L. Kossuth Universität, Debrecen)

Eingegangen am 16. Februar 1957.

In einer vorangehenden Mitteilung [1] berichtete einer der Autoren (R. B.) über Zusammenhang und Systematik der Grundverbindungen der Flavonoide, über oxydative und reduktive Umwandlungen dieser Verbindungen sowie deren Überführung ineinander. Im Rahmen der Mitteilungen über unsere Arbeiten auf diesem Gebiete berichteten wir eingehend über eine neue Methode der Überführung (Mitt. II [2]) des Flavanons in Flavon, des Flavanon-3-ol's in Flavon-3-ol' sowie über Darstellung (Mitt. III [3]) der zu den sog. »Leucoanthocyanidin«-en gehörigen neuen flavonoiden Grundverbindung — des bisher unbekannten — Flavan-3,4-diols.

In gegenwärtiger Mitteilung behandeln wir die systematisch untersuchten verschiedenen Methoden der Reduktion des Flavanons und des 2'-Oxy-chalkons.

Die Versuche der katalytischen Hydrierung wurden in alkoholischem Medium, bei gewöhnlichem Druck und Zimmertemperatur in Gegenwart verschieden aktiver Katalysatoren ausgeführt. Unseres Wissens wurde bisher die Reduktion der von uns untersuchten Verbindungen mit Pd-Kohle Katalysator unter den beschriebenen Bedingungen nicht publiziert.

Außer der katalytischen Reduktion untersuchten wir auch die Reduktion mit LiAlH_4 und mit NaBH_4 u. zw. nicht nur jene Ausgangsstoffe, sondern auch der Zwischenprodukte.

Reduktion von 2'-Oxy-chalkon

Die Hydrierung des 2'-Oxy-chalkons (I) mit Pd-Kohle in alkoholischem Medium verläuft in zwei Stufen. In der ersten sättigt ein Mol Wasserstoff die Doppelbindung und es entsteht in guter Ausbeute (91—93%) das *o*-Oxy- β -phenyl-propiophenon (IV) vom Phlorrhizin Typ.

Mittels dieser Methode können auch Chalkon-glykoside reduziert werden; so stellten ZEMPLÉN und BOGNÁR Phlorrhizin, p-Phlorrhizin und eine Reihe anderer Glykoside vom Phlorrhizin Typ her[4].

Die Geschwindigkeit der Hydrierung des 2'-Oxychalkons fällt stark im alkalischen Medium (in 1%-iger alkalischer Lösung auf etwa 1/5). Katalysatore

geringerer Aktivität reduzieren nach Sättigung der Doppelbindung die Carbonylgruppe des *o*-Oxy- β -phenyl-propiofenons praktisch überhaupt nicht. Die Hydrierung kann daher nach Aufnahme von 1 Mol H_2 unterbrochen werden.

In Gegenwart von Pd-Kohle größerer Aktivität kann 2'-Oxy-chalkon zu 1 (*o*-Oxyphenyl)-3-phenyl-propanol-1 (V) reduziert werden (Ausbeute 72%). Die erste Stufe der Hydrierung — die Sättigung der Doppelbindung — verläuft sehr rasch, die zweite — Reduktion der Carbonylgruppe — um Größenordnungen langsamer.

Das Zwischenprodukt der Hydrierung, das *o*-Oxy- β -phenyl-propiofenon (IV) kann selbstverständlich auch selbst durch Pd-Kohle größerer Aktivität reduziert und das 1-(*o*-Oxyphenyl)-3-phenyl-propanol-1 auch auf diesem Wege mit guter Ausbeute (etwa 75%) erhalten werden.

Wir versuchten das 2'-Oxy-chalkon auch mit $NaBH_4$ und mit $LiAlH_4$ zu reduzieren. Wir beabsichtigten durch Reduktion der — neben der Doppelbindung befindlichen — Carbonylgruppe das noch unbekannte 1-Oxy-phenyl-3-propen-ol-2 (VI) herzustellen.

Die Reduktion mit $LiAlH_4$ führte zu einem amorphen Produkt.

Die Reduktion mit $NaBH_4$ in 1%iger methanolischer NaOH gab in einer Ausbeute von über 50% β -4-Oxy-flavan (III), d. h. die Carbonylgruppe wurde zwar reduziert, doch erfolgte Ringschluß des offenen Chalkons zum Pyranring.

Reduktion des Flavanons

Die katalytische Hydrierung des Flavanons (II) in Alkohol mit Pd-Kohle verläuft ebenfalls in zwei Stufen, wie beim 2'-Oxy-chalkon. Beim Flavanon wird jedoch in der ersten Stufe die Carbonylgruppe zu einem sec. Alkohol reduziert, so daß das Endprodukt β -4-Oxy-flavan (III) ist (Ausbeute etwa 70%). Die Wasserstoffaufnahme erfolgt hier wesentlich langsamer, als bei der Reduktion der Doppelbindung des Chalkons. Die Geschwindigkeit der Aufnahme des Wasserstoffes nimmt in Gegenwart eines Katalysators geringerer Aktivität stark ab und wird praktisch gleich Null.

Führt man die Reduktion des Flavanons in Gegenwart von Pd-Kohle größerer Aktivität aus, so erfolgt neben der Reduktion der Carbonylgruppe auch Hydrogenolyse des Pyranringes. Das zweite Mol H_2 öffnet die neben dem Benzolring befindliche -O-C- Bindung des Pyranringes und es entsteht nach Aufnahme von 2 Mol H_2 1-(*o*-Oxyphenyl)-3-phenyl-propan-ol-1.

Wird Flavanon in 1% NaOH enthaltender alkoholischer Lösung hydriert, so öffnet sich der Pyranring, die Doppelbindung wird gesättigt, die Wasserstoffaufnahme verläuft bedeutend rascher und man erhält schließlich in 90%-iger Ausbeute das *o*-Oxy- β -phenyl-propiofenon (IV).

Die Reduktion des Flavanons durch $LiAlH_4$ in abs. Äther, bzw. durch $NaBH_4$ in Methanol ergibt mit vorzüglicher Ausbeute β -4-Oxy-flavan (III).

Die Ausbeuten betragen etwa 98%. Wir glauben daher, daß diese Reduktionsmethoden auch zur Herstellung der Derivate des β -4-Oxy-flavans am geeignetsten sind. Weitere Versuche auf diesem Gebiete sind im Gange.

Die intermediären Reduktionsprodukte des 2'-Oxy-chalkons, das β -4-Oxy-flavan (III), so wie das *o*-Oxy- β -phenyl-propiophenon (IV) können in Gegenwart eines aktiveren Katalysators weiter reduziert werden. Nach Aufnahme eines Mols Wasserstoff erhält man aus beiden Verbindungen 1-(*o*-Oxyphenyl)-3-phenyl-1-propanol-1. Die katalytische Hydrierung des β -4-Oxy-flavans, d. h. die Hydrogenolyse des Pyranringes verläuft 2-4-mal rascher, als die Hydrierung des *o*-Oxy- β -phenyl-propiophenons, also die Sättigung der Carbonylgruppe, die Ausbeuten sind jedoch im Endergebnis gleich (etwa 75%).

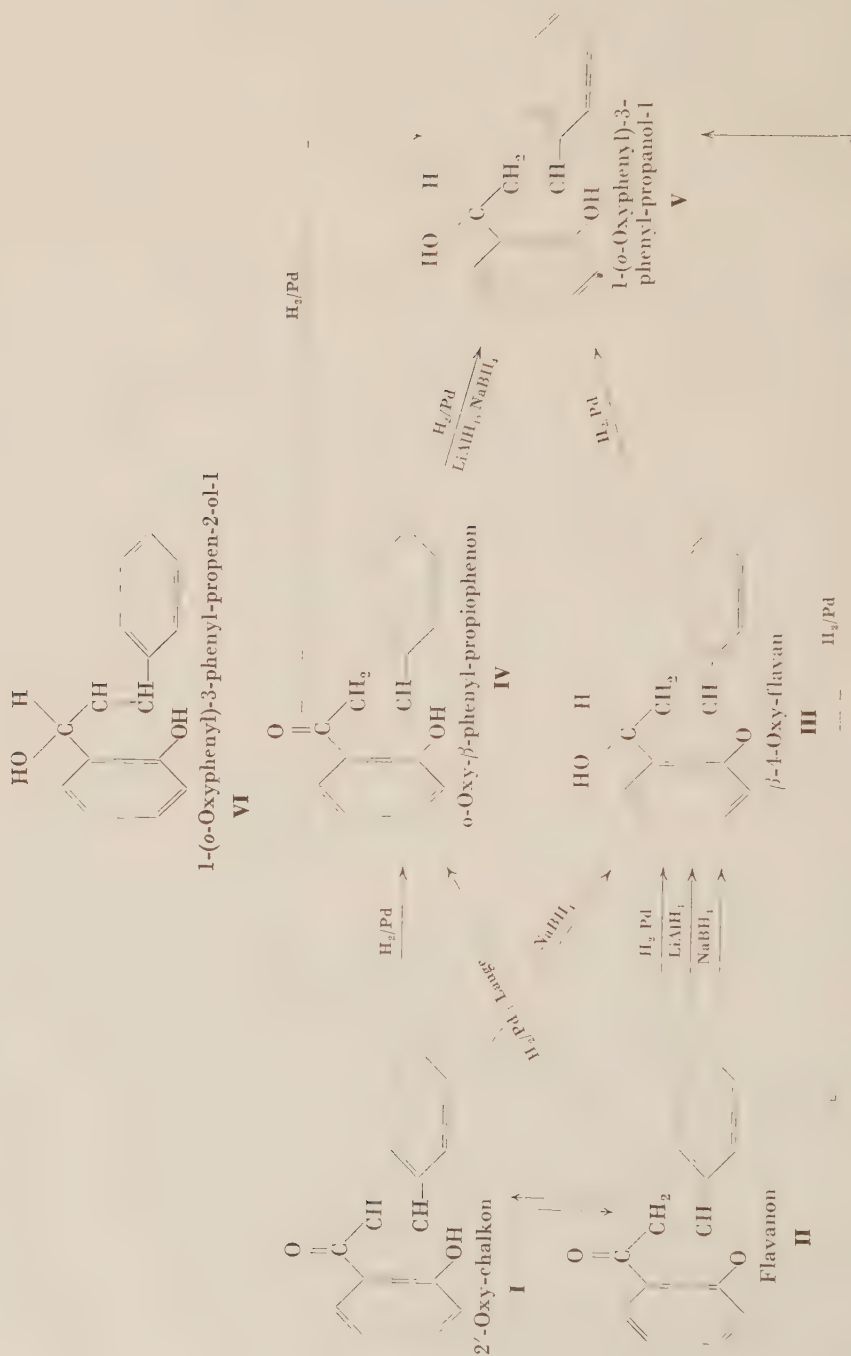
Die katalytische Hydrierung des 2'-Oxy-chalkons bzw. des Flavanons mit 2 Mol Wasserstoff kann — wie erwähnt — auch in einem einzigen Prozesse bis zum Endprodukt — dem 1-(*o*-Oxyphenyl)-3-phenyl-propanol-1 — vollzogen werden. Doch kann unter bestimmten Bedingungen die Hydrierung auch unterbrochen und die — nach Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff entstehenden — Zwischenprodukte (*o*-Oxy- β -phenyl-propiophenon und β -4-Oxy-flavan) können in vorzüglicher Ausbeute erhalten werden. Sie sind in Gegenwart entsprechend aktiver Katalysatoren zur Aufnahme eines Mols H_2 geeignet.

Das *o*-Oxy- β -phenyl-propiophenon kann auch mittels $LiAlH_4$ oder $NaBH_4$ weiter, zu 1-(*o*-Oxyphenyl)-3-phenyl-propanol-1 reduziert werden. Unsere Versuche erwiesen jedoch, daß zur Reduktion der Carbonylgruppe zur Carbinolgruppe $NaBH_4$ in Methanol viel geeigneter ist, als $LiAlH_4$ in Äther. Im ersteren Falle erreichten wir nämlich eine 90%ige, im letzteren nur eine 20%ige Ausbeute an 1-(*o*-Oxyphenyl)-3-phenyl-propanol-1. (Die Ausbeuten beziehen sich überall auf vollkommen reine, umkristallisierte Produkte.)

Obige Reaktionen und Zusammenhänge sind aus der zusammenfassenden Formeltabelle ersichtlich.

Das β -4-Oxy-flavan der oben angeführten Verbindungen wurde auf verschiedenen Wegen dargestellt. MOZINGO und ADKINS [5] reduzierten Flavan in Gegenwart von $CuCrO$ resp. von Raney-Ni in der Wärme und unter Druck (Ausbeute 21 und 27, bzw. 20%). Die meisten Verfahren reduzieren Flavanon zu β -4-Oxy-flavan. So erzielten obige Autoren mit $CuCrO$ bei 135—145° und 2 atm Druck 85%ige Ausbeute. GEISSMANN [6] benutzte mit fast quantitativer Ausbeute PtO_2 Katalysator nach ADAMS. MITSUI [7] verwendete aber Raney-Ni. KARRER [8] und Mitarbeiter reduzierten Flavanon zu β -4-Oxy-flavan in ammoniakalischem Äthanol mit 15%igem wässerigen Titantrichlorid. GEISSMANN [6] erzielte durch Reduktion mit Na-amalgam eine Ausbeute von etwa 41% neben anderen Produkten.

FREUDENBERG und ORTHNER [9] reduzierten Flavanon in neutraler Lösung mit Na-amalgam. Mit dieser Methode gewannen sie in 12%iger Ausbeute das sog. α -4-Oxy-flavan. Schmp. 119°.



T. TASAKI [10] stellte *o*-Oxy- β -phenyl-propiofenon (2'-oxy-benzyl-acetophenon) durch Hydrierung des 2'-Oxy-chalkons mit Pt-schwarz Katalysator in Eisessig gelöst her. Seine UV-Absorptionsspektren stimmen mit den unserigen nicht überein. TASAKI erhielt in 0,001 molarer Lösung ein breites Absorptionsband mit einem Max. bei 3100 Å; in 0,0001 molarer Lösung erschien noch ein schmaler Streifen, mit einem Max. bei 4000 Å. Wir erhielten in 0,0001 molarer abs. äthanolischer Lösung zwei Maxima bei 252 m μ und bei 327 m μ .

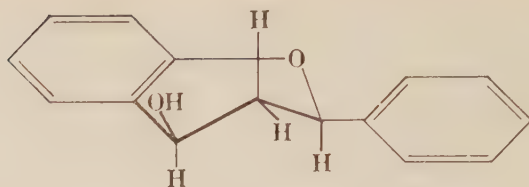
Schließlich stellten MITSUI und Mitarbeiter [11] das Oxyphenyl-3-phenyl-propanol aus β -4-Acetoxy-flavan und aus 2'-Oxy-chalkon durch Hydrierung mittels Raney Ni her. Dasselbe Produkt erhielten sie auch aus Flavan, als sie dessen, mit einigen Tropfen NaOH alkalisch gemachten, äthanolische Lösung in Gegenwart von Raney-Ni hydrierten.

Angaben und Eigenschaften der durch uns hergestellten Verbindungen stimmen mit den Literaturangaben überein. Wir nahmen auch ihre UV-Absorptionskurven auf, da die Verbindungen verschiedener Typen charakteristische Absorptionsmaxima besitzen.

Name der Verbindung	Absorptionsmaxima in 0,0001 molarer äthanolischer Lösung
β -4-Oxy-flavan	$\lambda_{\max 1} = 276 \text{ m}\mu$; $\lambda_{\max 2} = 284 \text{ m}\mu$;
<i>o</i> -Oxy- β -phenyl-propiofenon	$\lambda_{\max 1} = 252\text{—}252,5 \text{ m}\mu$; $\lambda_{\max 2} = 326\text{—}327 \text{ m}\mu$;
1-(<i>o</i> -Oxyphenyl)-3-phenyl-propanol-1	$\lambda_{\text{mix}} = 274 \text{ m}\mu$;
2'-Oxy-chalkon	$\lambda_{\max} = 317 \text{ m}\mu$;
Flavanon	$\lambda_{\max 1} = 252 \text{ m}\mu$; $\lambda_{\max 2} = 320 \text{ m}\mu$;
β -4-(<i>p</i> -NO ₂ -benzoyloxy)-flavan	$\lambda_{\max} = 260 \text{ m}\mu$;
<i>o</i> -(<i>p</i> -NO ₂ -benzoyloxy)- β -phenyl-propiofenon	$\lambda_{\max} = 246 \text{ m}\mu$;
1-[<i>o</i> -(<i>p</i> -NO ₂ -benzoyloxy)-phenyl]-3-phenyl-propanol-1- <i>p</i> -NO ₂ -benzoat	$\lambda_{\max 1} = 260 \text{ m}\mu$;

Ferner stellten wir das bekannte β -4-Acetoxy-flavan und folgende neue Verbindungen her: β -4-(*p*-NO₂-benzoyloxy)-flavan, feine schwach gelblich weiße Nadeln (Schmp. 136—137°), *o*'-(*p*-NO₂-benzoyloxy)- β -phenyl-propiofenon, schwach gelblich weiße Nadeln (Schmp. 102—103,5°) und das 1-(*o*-oxyphenyl)-3-phenyl-propanol-1-di *p*-nitrobenzoyl-derivat, schwach gelbe Nadeln (Schmp. 140—141°).

Bezüglich der Raumstruktur des β -4-Oxy-flavans sind wir der Ansicht, wie das auch allgemein angenommen wird [12], daß die mit dem 2-er C-Atom verbundene Phenylgruppe infolge ihres großen Raumbedarfes die äquatoriale Lage besitzt; mit größter Wahrscheinlichkeit ist auch die mit dem 4-er C-Atom verbundene OH-Gruppe in äquatorialer Lage (VII), da die Reduktionen mit LiAlH₄ zur Ausbildung dieser Konformation Anlaß geben [13] (S. auch Zitat [3]).

 β -4-Oxy(e)-flavan (VII)

Die Untersuchung dieses Racemates, sowie des Racemates des dargestellten 1-(*o*-Oxyphenyl)-3-phenyl-propanols wie auch die Reduktionsversuche werden fortgesetzt und erweitert.

Die Reduktion mit LiAlH_4 und mit NaBH_4 sowie auch die unter milden Bedingungen ausgeführte katalytische Hydrierung scheinen geeignete Methoden nicht nur zur Anwendung auf die Grundverbindungen, sondern auch auf die aus diesen ableitbaren Glykoside zu sein.

Wir danken der Ungarischen Akademie der Wissenschaften für die Unterstützung unserer Arbeit. Desgleichen danken wir den Assistentinnen Frau É. RÁKOSI—DÁVID und Fräulein M. FODOR für die Aufnahmen der UV-Absorptionsspektren und für die Ausführung der Mikroanalysen.

Beschreibung der Versuche

β -4-Oxy-flavan (III)

1. Katalytische Reduktion des Flavanons

Die Lösung von 2,24 g Flavanon in 150 ml Äthanol wurde bei Normaldruck und Zimmertemperatur in Gegenwart von 0,4 g 10% Pd enthaltender Pd-Kohle-Katalysator hydriert. Innerhalb 7 Stunden wurden 221 ml Normalvolumen Wasserstoff aufgenommen (berechnet 240 ml). Die filtrierte Lösung wurde auf $\frac{1}{3}$ ihres Volumens eingeeengt und zu der noch warmen Lösung 30 ml Wasser bis zur gelinden Trübung zugegeben. Nach einigen Minuten trat Kristallisation ein. Die ausgeschiedenen feinen, weissen nadelförmigen Kristalle wurden über Nacht stehen gelassen, dann abgesaugt, mit kaltem Äthanol und mit wenig Wasser gewaschen. Ausbeute 1,74 g (77%) glänzend weisse Nadeln. Schmp. 145–147°. Kristallisiert gut aus Alkohol bei Zugabe von Wasser. Schmp. des zweimal umkristallisierten Produktes 147–148°. (Nach Literaturangaben 148–149° [4, 5, 7], 148° [6] und 147–148° [4]). Ein Tropfen konz. H_2SO_4 färbt die Substanz weichselrot.

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (226,26). Ber. C 79,62; H 6,24. Gef. C 79,63; H 6,30%.

Das UV-Absorptionsspektrum in 0,0001 molarer äthanolischer Lösung zeigt zwei Maxima: $\lambda_{\text{max}_1} = 276 \text{ m}\mu$ und $\lambda_{\text{max}_2} = 284 \text{ m}\mu$ (S. Abb. 1).

2. Reduktion des Flavanons mittels LiAlH_4

0,48 g gepulvertes LiAlH_4 wurden in 25 ml abs. Äther suspendiert. Zu der Suspension, die sich in einem dreihalsigen, mit KPG-Rührer, CaCl_2 -Rohr und Tropftrichter versehenen Kolben befand, wurden innerhalb 45 Minuten unter ständigem Rühren 2,24 g in 50 ml abs. Äther gelöstes Flavanon zugetropft. Die Lösung wurde noch 2 Stunden gerührt und weitere 45 Minuten durch gelindes Erwärmen im Sieden erhalten. Nach Ablauf der Reaktion wurde unter Rühren und Kühlen mit Eiswasser der Überschuss an LiAlH_4 durch vorsichtiges Zutropfen von Wasser, sowie der entstandene Komplex durch 10%ige HCl zersetzt. Hernach wurde die ätherische Phase des Gemisches von der wässrig-saueren getrennt, letztere zweimal mit je 50 ml Äther ausgeschüttelt und die vereinigten ätherischen Lösungen eingedampft. Die im Kolben nach dem Abdampfen des Äthers im Vakuum zurückbleibenden weissen Kristalle wurden

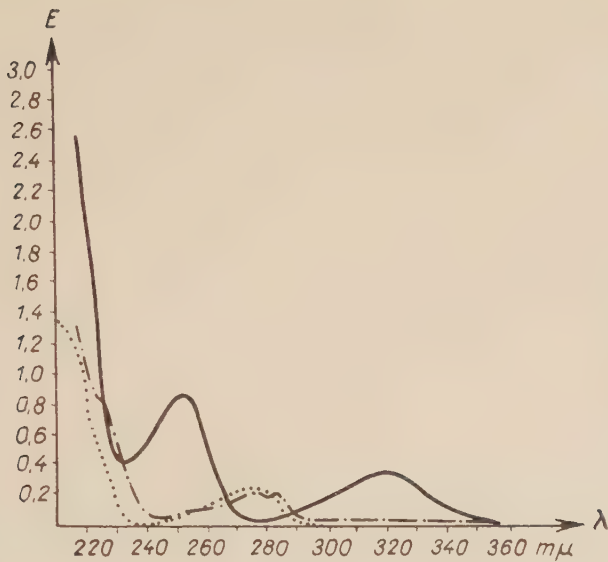


Abb. 1

— = Flavanon
 — — — = β-4-Oxy-flavan
 = 1-(o-Oxyphenyl)-3-phenyl-propan-ol-1

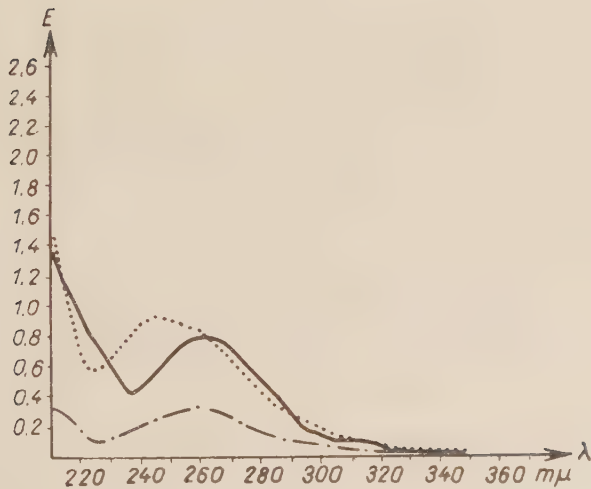


Abb. 2

— = β-4-(p-NO₂-benzoyloxy)-flavan
 — — — = 1-[o-(p-NO₂-benzoyloxy)-phenyl]-3-phenyl-propan-1-p-NO₂-benzoat
 = o-(p-NO₂-benzoyloxy)-β-phenyl-propionphenon

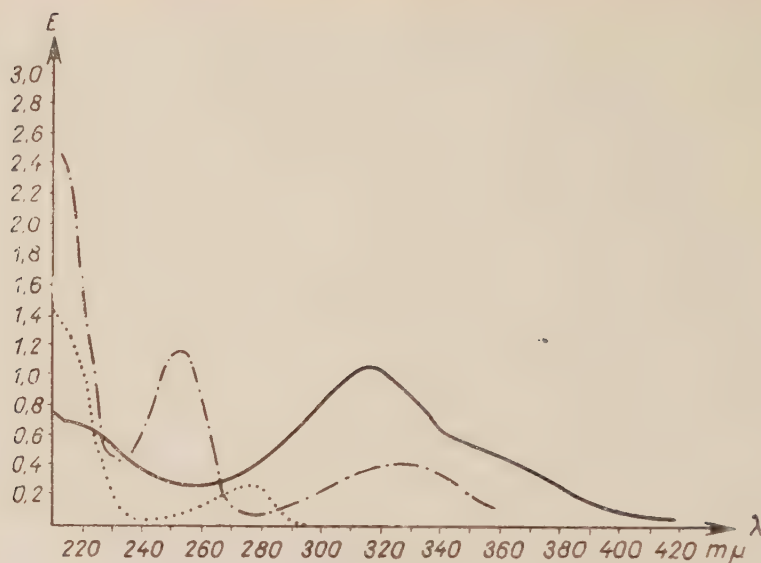


Abb. 3

— = 2'-Oxy-chalkon
 — · — · = o-Oxy-β-phenyl-propiofenon
 = 1-(o-Oxyphenyl)-3-phenyl-propan-ol-1

in 60 ml Äthanol gelöst, die Lösung mit Kohle in der Wärme geklärt, filtriert und zum Filtrat das gleiche Volumen Wasser bis zur Trübung zugegeben. Die Kristallisation begann sofort. Nach Aufbewahren über Nacht, wurde abgesaugt. Ausbeute 2,21 g (97,8%) lange schneeweiße Kristalle. Schmp. 146—147°.

$C_{15}H_{14}O_2$ (226,26). Ber. C 79,62; H 6,24. Gef. C 79,99; H 6,25%.

UV-Absorptionsspektrum wie oben (S. Abb. 1).

3. Reduktion des Flavanons mittels $NaBH_4$

2,24 g Flavanon wurden in 50 ml Methanol gelöst. Zu der Lösung wurden 0,4 g gepulvertes $NaBH_4$ in vier Anteilen in folgender Weise zugegeben: erst wurde etwa $\frac{1}{4}$ obiger Menge, dann nach Ablauf von 10 Minuten nochmals die gleiche Menge zugegeben. Die schwach gelb gefärbte Lösung wurde nun farblos: eine Stunde lang wurde die Lösung bei Zimmertemperatur mehrmals geschüttelt, dann unter Rückfluß 10 Minuten gekocht, wonach starke Gelbfärbung der Lösung auftrat. Nun wurde das dritte Viertel des $NaBH_4$ zugegeben. Die Lösung wurde farblos und die Kristallisation setzte ein. Nach weiteren 30 Minuten wurde der letzte Anteil des $NaBH_4$ zugegeben. Nach einer weiteren halben Stunde wurde die farblose Lösung mit Eisessig angesäuert und mit annähernd dem gleichen Volumen Wasser verdünnt. Es erfolgte intensive Kristallisation. Die am nächsten Tage abgesaugte Substanz wurde mit Wasser gewaschen. Ausbeute: 2,25 g (98,5%) schneeweiße, schöne, nadelförmige Kristalle. Schmp. 146—148°.

$C_{15}H_{14}O_2$ (226,26). Ber. C 79,62; H 6,24. Gef. C 79,37; H 6,22.

UV-Absorptionsspektrum wie oben (S. Abb. 1).

4. Reduktion des 2'-Oxy-chalkons mittels $NaBH_4$

2,24 g 2'-Oxy-chalkon wurden in 75 ml Methanol — dessen pH-Wert mittels konz. NaOH auf 8 eingestellt wurde — gelöst, die Lösung am Wasserbad erwärmt und unter ständigem Rühren langsam die Lösung von 0,4 g $NaBH_4$ in 25 ml Methanol zugegeben. Die erste Hälfte der methanolischen Lösung des $NaBH_4$ wurde innerhalb etwa 30 Minuten zugegeben. Im Laufe dieser Zeit entfärbte sich allmählich die anfangs rote Lösung des Chalkons und wurde schließlich ganz farblos. In weiteren 20 Minuten wurde die zweite Hälfte der Lösung des Borhydrids — ebenfalls in der Wärme und unter Rühren — zugegeben. Nun wurde das Erwärmen

abgestellt, die Lösung während der Abkühlung weiter gerührt, und das Reaktionsgemisch nach 10 Minuten mit Eisessig schwach angesäuert. Zu der farblosen methanolischen Lösung wurde das gleiche Volumen Wasser zugegeben, worauf die Kristallisation einsetzte. Man erhielt 1,28 g (56,7%) weißes kristallines Produkt; Schmp. 146—147°. Umkristallisiert (wie oben: aus warmen Alkohol und Verdünnen mit dem gleichen Volumen heißen Wassers) erhielt man 1,2 g des mit dem obigen vollkommen identischen β -Oxy-flavans. Schmp. 146—148°.

$C_{15}H_{14}O_2$ (226,26). Ber. C 79,62; H 6,24. Gef. C 79,84; H 6,28.

UV-Absorptionsspektrum wie oben (s. Abb. 1).

β -4-Acetoxy-flavan

1,0 g β -4-Oxy-flavan wurde mit 4 ml abs. Pyridin und 5 ml Eissigsäureanhydrid am siedenden Wasserbade erwärmt und nach einer Stunde Erhitzens in 50 ml Wasser gegossen. Das ausgeschiedene schwach gelbe Öl erstarrte und konnte gepulvert werden. Nach Absaugen und gründlichem Waschen: 1,18 g (100%); Schmp. 96,5—97,5°. Aus Petroläther (40—70°) umkristallisiert erhielt man mit vorzüglicher Ausbeute weiße nadelförmige Kristalle des β -4-Acetoxy-flavans, 97—98°. (Literaturangaben [5,7]).

$C_{17}H_{16}O_3$ (268, 30) Ber. : C 76,1; H 6,01. Gef. C 76,6; H 6,03%.

β -4-p-NO₂-Benzoyloxy-flavan

Das Gemisch von 0,5 g β -4-Oxy-flavan und von 0,62 g p-NO₂-Benzoylchlorid wurde in 5 ml abs. Pyridin warm gelöst und das Reaktionsgemisch eine Stunde am Wasserbade erwärmt. Hiernach wurde die schwach rot-gelb gefärbte Lösung langsam in eine 5%ige NaHCO₃-Lösung gegossen. Das ausgeschiedene Öl erstarrte in 5—10 Minuten und konnte gepulvert werden. Nach Absaugen und gründlichem Waschen wurde das schwach cremefarbene Rohprodukt (Schmp. 130—134°) aus 70 ml Äthanol nach Klärung umkristallisiert. Feine weiße Nadeln, 0,80 g (96%); Schmp.: 136—137°. Der Schmelzpunkt bleibt auch nach abermaligem Umkristallisieren unverändert.

$C_{22}H_{17}O_5N$ (375,36). Ber. C 70,39; H 4,57; N 3,73. Gef. C 70,47; H 4,63; N 3,79%.

(UV-Absorptionsspektrum S. Abb. 2).

o-Oxy- β -phenyl-propiophenon (IV)

1. *Reduktion des Flavanons in Gegenwart von Pd-Kohle-Katalysator in 1%iger alkalischer Lösung.*

2,24 g Flavanon wurden in Gegenwart von 0,4 g Pd-Kohle in 200 ml Alkohol hydriert. Die Lösung wurde mit der Lösung von 2,24 g NaOH in 10 ml Wasser alkalisiert. Die intensiv rotbraune Lösung nahm binnen 90 Minuten 240 ml Normalvolumen Wasserstoff auf (berechnete Menge 224 ml), während die intensive Farbe allmählich verschwand und schließlich schwach gelb wurde. Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung wurde mit 25%iger HCl schwach angesäuert. Beim Aufbewahren in der Kälte kristallisierte ein Teil des NaCl aus. Die filtrierte, farblose alkoholische Lösung wurde im Vakuum auf etwa 60—80 ml eingengt und hernach mit 300 ml Wasser verdünnt. Es entstand eine starke milchige Trübung, welche im Eisschrank nach einigen Tagen zusammenballte; die amorphe Substanz erstarrte und wurde pulverisierbar. Nach Absaugen wurde sie in 40 ml Äthanol gelöst, geklärt und im Eisschrank aufbewahrt, wo die Ausscheidung schneeweiß, nadelförmiger Kristalle einsetzte. Nach der ersten Ausscheidung (1,41 g, 62,5%; Schmp. 32—33°) konnte durch Eindampfen der Mutterlauge weitere Substanz (0,63 g) erhalten werden. Die beiden Produkte wurden vereinigt und aus 50 ml Äthanol unter Klärung mit aktiver Kohle umkristallisiert. Ausbeute: 1,97 g (87,3%) lange weiße nadelförmige Kristalle. Schmp.: 32—32,5°. (Lit. 36—37° [9]).

$C_{15}H_{14}O_2$ (226,26). Ber. C 79,62; H 6,24. Gef. C 79,83; H 6,18%.

Maxima des UV-Absorptionsspektrums in 0,0001 molarer äthanolischer Lösung: $\lambda_{\max 1} = 252,5 \text{ m}\mu$, $\lambda_{\max 2} = 327 \text{ m}\mu$. (S. Abb. 3.)

2. *Reduktion des 2'-Oxy-chalkons mittels Pd-Kohle in 1%igem alkalischem Medium.*

2,24 g 2'-Oxy-chalkon wurden in 200 ml Alkohol, welcher durch 2,24 g NaOH alkalisch gemacht wurde, in Gegenwart von 0,4 g Pd-Kohle hydriert, u. zw. unter denselben Umständen, wie dies bei der Reduktion des Flavanons unter 1. beschrieben wurde. Die Lösung nahm in 180 Minuten 231 ml Normalvolumen Wasserstoff auf (berechnet 224 ml). Die Aufarbeitung des hydrierten Reaktionsgemisches erfolgte wie unter 1. Nach Vereinigung der hydrierten Produkte und abermaliger Kristallisation erhielt man 2,05 g (90,7%) in langen, weißen, flachen Nadeln kristallisierende Substanz. Schmp.: 30—31,5°.

$C_{15}H_{14}O_2$ (226,26). Ber. C 79,62; H 6,24. Gef. C 79,42; H 6,23%.

Die UV-Absorptionskurve ist identisch mit der unter 1. erhaltenen. Maxima: 252 und 327 m μ , (S. Abb. 3.)

3. Reduktion des 2'-Oxy-chalkon mittels Pd-Kohle in neutralem Medium

2,24 g 2'-Oxy-chalkon in 170 ml Äthanol wurden in Gegenwart von 0,4 g Pd-Kohle hydriert. In 37 Minuten wurde 223 ml Normalvolumen Wasserstoff aufgenommen (berechnet 224 ml). Die filtrierte und eingeeengte Lösung wurde im Eisschrank aufbewahrt. Nach Filtrieren der ausgeschiedenen Kristalle und erneuter Einengen der Mutterlauge erhielten wir insgesamt 2,21 g (97,8%) Rohprodukt. Die Rekristallisation aus 50 ml Äthanol ergab 2,11 g (93,2%) bei 31–32° schmelzende lange weiße Nadeln.

$C_{15}H_{14}O_2$ (226,26). Ber. C 79,62; H 6,24. Gef. C 79,87; H 6,31%.

(Die UV-Absorptionskurve — in 0,0001 molarer abs. äthanolischer Lösung — weist die Maxima: $\lambda_{\max 1} = 252$ m μ , $\lambda_{\max 2} = 326$ m μ auf. S. Abb. 3.)

o-(p-NO₂-Benzoyloxy)- β -phenyl-propiophenon

0,5 g (1 Mol) 2'-oxy- β -phenyl-propiophenon wurde mit 0,62 g (1,5 Mol) p-NO₂-Benzoylchlorid in Gegenwart von abs. Pyridin (5 ml) acyliert. Das Gemisch wurde 30 Minuten am Wasserbad erwärmt und dann in 20 ml 5%ige NaHCO₃-Lösung gegossen. Über dem erstarrenden Produkte wurde das Wasser mehrmals gewechselt und schließlich das gepulverte, gelbe Rohprodukt (Schmp. 101–103°) in 50 ml abs. Äthanol geklärt und umkristallisiert. Ausbeute 0,77 g (92,5%) schwach gelblich-weiß gefärbte Nadeln; Schmp.: 102–103°. Durch erneutes Umkristallisieren wird der Schmelzpunkt nur um einen halben Grad auf 102,5–103,5° erhöht.

$C_{22}H_{17}O_5N$ (375,36). Ber. C 70,39; H 4,57; N 3,73. Gef. C 70,45; H 4,60; N 3,79%.

UV-Absorptionskurve: $\lambda_{\max} = 260$ m μ . (S. Abb. 2.)

1-(o-Oxyphenyl)-3-phenyl-propanol-1 (V)

1. Reduktion des Flavanons in Gegenwart von Pd-Kohle-Katalysator in neutralem Medium

2,24 g Flavanon wurden in 150 ml Äthanol in Gegenwart von 0,5 g Pd-Kohle hydriert. Der Wasserstoffverbrauch war in 10 Stunden 465 ml Normalvolumen (berechnet 448 ml). Die vom Katalysator filtrierte Lösung wurde im Vakuum auf ein viertel ihres Volumens eingedampft und mit viel Wasser (300–350 ml) verdünnt. Das anfangs ölig ausscheidende Produkt erstarrte nach einigem Stehen und Reiben. Das kristalline Rohprodukt (2,10 g — 92,5%) wurde aus 200 ml Petroläther unter Klärung umkristallisiert. Über Nacht im Eisschrank aufbewahrt und filtriert, erhielt man 1,64 g (72%) lange, weiße nadelförmige Kristalle des 1-(o-Oxyphenyl)-3-phenyl-propanol-1. Schmp.: 61–63°. (Lit. 61–62 [6] und 59–60° [10]).

$C_{15}H_{16}O_2$ (228,28). Ber. C 78,91; H 7,07. Gef. C 79,23; H 6,99%.

UV-Absorptionskurve der 0,0001 molaren äthanolischen Lösung zeigt das Maximum bei: $\lambda_{\max} = 274$ m μ . (S. Abb. 3).

2. Reduktion des 2'-Oxy-chalkons mit Pd-Kohle in neutralem Medium

2,24 g 2'-Oxy-chalkon wurden in 160 ml Äthanol in Gegenwart von 0,4 g aktiver Pd-Kohle hydriert. Die Substanz nimmt 1 Mol Wasserstoff sehr rasch — in etwa 10 Minuten — das zweite Mol hingegen sehr langsam — in etwa 19 Stunden — auf. Insgesamt wurde 480 ml Normalvolumen verbraucht. (Berechnetes Volumen 448 ml). Die filtrierte Lösung wurde genau wie unter 1. aufgearbeitet.

Das kristalline Rohprodukt (2,03 g, 89%, Schmp.: 61–63°) wurde aus Petroläther umkristallisiert. Ausbeute: 1,73 g (76%) weiße, nadelförmige Kristalle. Schmp.: 61–63°.

$C_{15}H_{16}O_2$ (228,28). Ber. C 78,91; H 7,07. Gef. C 79,10; H 7,02%.

3. Reduktion des β -4-Oxy-flavans in Gegenwart von Pd-Kohle in neutralem Medium

1,13 g β -4-Oxy-flavan wurden in Gegenwart von 0,4 g Pd-Kohle in 75 ml Äthanol in 2 Stunden hydriert. Wasserstoffaufnahme: 1 Mol. Die filtrierte Lösung wurde wie unter 1. und 2. aufgearbeitet. Das kristalline Rohprodukt (1,04–91,5%) wurde aus 150 ml Petroläther umkristallisiert. Man erhielt 0,85 g (74,5%) feine, weiße Nadelkristalle. Schmp.: 61–62°.

$C_{15}H_{16}O_2$ (228,28). Ber. C 78,91; H 7,07. Gef. C 79,02; H 7,11%.

(Maximum des UV-Absorptionsspektrums in 0,0001 molarer äthanolischer Lösung: $\lambda_{\max} = 274$ m μ , S. Abb. 3.)

4. Reduktion des *o*-Oxy- β -phenyl-propiofenons in Gegenwart von Pd-Kohle-Katalysator in neutralem Medium.

1,13 g *o*-Oxy- β -phenyl-propiofenon wurde in Gegenwart von 0,5 g Pd-Kohle in 90 ml Äthanol hydriert. Die Substanz nahm 1 Mol Wasserstoff in fünfeinhalb Stunden auf. Die Lösung wurde wie in den obigen Beispielen aufgearbeitet. Das kristallisierte Rohprodukt (1,10 g, 96,5%) wurde aus 175 ml Petroläther umkristallisiert. Ausbeute: 0,87 g (76,2%) weiße nadelförmige Kristalle. Schmp.: 62–63°.

$C_{15}H_{16}O_2$ (228,28). Ber. C 78,91; H 7,07. Gef. C 79,11; H 7,03%.

Maximum des UV-Absorptionsspektrums in 0,0001 molarer äthanolischer Lösung: $\lambda_{\max} = 274,5$ m μ . (S. Abb. 3.)

5. Reduktion des *o*-Oxy- β -phenyl-propiofenons mittels $LiAlH_4$

0,24 g $LiAlH_4$ wurde in 25 ml abs. Äther suspendiert und binnen 50 Minuten unter ständigem Rühren die Lösung von 1,13 g *o*-Oxy- β -phenyl-propiofenon in 25 ml abs. Äther zuge tropft. Danach wurde die Suspension noch 2 Stunden gerührt und eine weitere Stunde im Sieden erhalten. Nun wurde zu der abgekühlten Lösung vorsichtig Wasser und dann 25 ml 10%ige HCl zugegeben, die reine ätherische Phase abgetrennt und der wässrig-sauere Teil dreimal mit je 20 ml Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Lösungen wurden mit $MgSO_4$ getrocknet und die Lösung eingedampft. Es blieb eine gelbliche, honigartige Substanz zurück, welche zweimal mit je 20 ml Alkohol eingeengt und schließlich aus 100 ml eines Petroläther-Benzin-Gemisches unter Klärung umkristallisiert wurde.

Das so erhaltene Produkt (0,30 g — 26,3%, Schmp.: 59,61°) wurde in der üblichen Weise aus Petroläther abermals kristallisiert. Man erhielt 0,20 g (17,5%) glänzend weiße Nadeln. Schmp.: 61–62°.

$C_{15}H_{16}O_2$ (228,28). Ber. C 78,91; H 7,07. Gef. C 78,86; H 7,08%.

6. Reduktion des *o*-Oxy- β -phenyl-propiofenons mittels $NaBH_4$

1,0 g (1 Mol) *o*-Oxy- β -phenyl-propiofenon wurden in 30 ml abs. Methanol gelöst und zu der Lösung 0,185 g (4,4 Mol) gepulvertes $NaBH_4$ zugegeben. Die stark aufbrausende, gelbliche Lösung wurde entfärbt, und nach Aufhören des Brausens (etwa 10 Minuten) 72 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Dann wurde das Gemisch mit Eisessig schwach angesäuert und mit 150 ml Wasser verdünnt. Das stark getrübbte Gemisch wurde im Eisschrank aufbewahrt. Nach Einimpfen und Reiben tritt Kristallisation ein. Nach einigen Tagen Stehens wurden die Kristalle abgesaugt. Ausbeute 0,92 g (91,5%) lange weiße Nadeln. Schmp.: 61–62°.

$C_{15}H_{16}O_2$ (228,28). Ber. C 78,91; H 7,07. Gef. C 78,87; H 6,98%.

Die Schmelzpunkte der erhaltenen Produkte stimmen überein. Das Gemisch der Substanzen zeigt keine Depression des Schmelzpunktes.

(UV-Absorptionsspektrum s. Abb. 3.)

7. 1-[*o*-(p - NO_2 -Benzoyloxy)- β -phenyl]-3-phenyl-propan-ol-1- p - NO_2 -benzoat.

0,5 g (1 Mol) 1-(*o*-Oxyphenyl)-3-phenyl-propan-ol-1 wurde mit 1,02 g (2,5 Mol) p - NO_2 -Benzoylchlorid in Gegenwart von 5 ml abs. Pyridin acyliert. Das Gemisch wurde eine Stunde am Wasserbad erwärmt und dann in 20 ml einer 5%igen $NaHCO_3$ -Lösung gegossen. Die Lösung wurde von der erstarrten Substanz dekantiert und die gepulverte Substanz wiederholt mit Wasser gewaschen. Schließlich wurde das Rohprodukt (1,09 g, Schmp. 137–138°) abgesaugt und aus 160 ml abs. Alkohol nach Klärung umkristallisiert. Wir erhielten 0,91 g (78,5%) schwach gelblich gefärbte, feine Nadeln, deren Schmelzpunkt: 140–141° durch weiteres Umkristallisieren nicht mehr stieg.

$C_{29}H_{22}O_8N_2$ (526,48). Ber. C: 66,15; H 4,21; N 5,32. Gef. C 66,21; H 4,26; N 5,23%.

(UV-Absorptionskurve s. Abb. 2.)

ZUSAMMENFASSUNG

Verfasser untersuchten die Reduktion des 2'-Oxy-chalkons und des Flavanons und berichten über die mittels Pd-Kohle Katalysator, $LiAlH_4$ und $NaBH_4$ vollzogenen Reduktion erhaltenen Produkte.

Die katalytische Hydrierung des 2'-Oxy-chalkons kann in zwei Stufen ausgeführt werden. In der ersten sättigt ein Mol Wasserstoff die Doppelbindung und ergibt *o*-Oxy- β -phenyl-propiofenon vom Phlorrhizin Typ. Aktiver Pd-Kohle Katalysator reduziert in der nächsten Stufe auch die Carbonylgruppe und man erhält schließlich das 1-(*o*-Oxyphenyl)-3-phenyl-propanol-1.

Die Reduktion des 2'-Oxy-chalkons in 1% NaOH enthaltendem Methanol mittels $NaBH_4$ ergibt β -4-Hydroxy-flavan. Mit $LiAlH_4$ reduziert erhält man ein amorphes Produkt.

Die katalytische Reduktion des Flavanons verläuft ebenfalls in zwei Phasen. In der ersten wird die Carbonylgruppe des Flavanons reduziert und man erhält β -4-Hydroxy-flavan. In Gegenwart eines aktiveren Pd-Kohle-Katalysators erfolgt neben Reduktion der C=O Gruppe auch die Hydrogenolyse des Pyranringes und man erhält nach Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff 1-(*o*-Oxyphenyl)-3-phenyl-propanol-1.

Durch Hydrierung des Flavanons in 1% NaOH enthaltendem Äthanol gelangt man zu *o*-Oxy- β -phenyl-propiofenon.

Schließlich erhält man aus Flavanon durch Reduktion mittels LiAlH_4 bzw. NaBH_4 mit vorzüglicher Ausbeute das β -4-Oxy-flavan.

Auch die Zwischenprodukte — β -4-Oxy-flavan reps. *o*-Oxy- β -phenyl-propiofenon — können katalytisch weiter reduziert werden. Das *o*-Oxy- β -phenyl-propiofenon ergibt mit LiAlH_4 und noch besser mit NaBH_4 ebenfalls 1-(*o*-Oxyphenyl)-3-phenyl-propanol-1.

Mehrere Derivate (Acetyl-, *p*-Nitrobenzoyl-) der angeführten Produkte konnten in kristallinen Zustände hergestellt werden. Verfasser stellten außerdem die UV-Absorptionskurven der Produkte fest. Im Weiteren befassen sie sich mit der Raumstruktur des β -4-Oxy-flavans.

LITERATUR

1. R. BOGNÁR: Magy. Tud. Akad. Kém. Oszt. Közl. **6**, 227 (1955).
2. R. BOGNÁR, M. RÁKOSI: Acta Chim. Hung. **8**, 309 (1955); R. BOGNÁR, M. RÁKOSI: Magy. Tud. Akad. Kém. Tud. Oszt. Közl. **6**, 413 (1955); R. BOGNÁR, M. RÁKOSI: Chem. & Ind. **1955**, 773.
3. R. BOGNÁR, M. RÁKOSI: Acta Chim. Hung. **14**, (im Druck); R. BOGNÁR, M. RÁKOSI: Chem. & Ind. **1956**, 188.
4. G. ZEMPLÉN, R. BOGNÁR: Ber. **75**, 645, 1040, 1043, 1432 (1942); **76**, 386, 1112, (1943) usw.
5. R. MOZINGO, H. ADKINS: J. Am. Chem. Soc. **60**, 669 (1938).
6. T. A. GEISSMAN, R. O. CLINTON: J. Am. Chem. Soc. **68**, 705 (1946).
7. S. MITSUI, N. INOUE, A. KASAHARA: J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **72**, 339 (1951).
8. P. KARRER, Y. YEN, I. REICHSTEIN: Helv. Chim. Acta **13**, 1308 (1930).
9. K. FREUDENBERG, L. ORTHNER: Ber. **65**, 1748 (1922).
10. T. TASAKI: Acta Phytochimica **3**, 259 (1927); C. **1927** II. 1949: C. A. **23**, 125 (1929).
11. S. MITSUI, N. KISEKI: J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **71**, 203 (1950) S. auch Zitat 7.
12. T. S. SESHADRI: Proc. Indian Acad. Sci. **41**, 210 (1955).
13. D. H. R. BARTON: J. Chem. Soc. **1953**, 1027.

FLAVONIDS, IV

The reduction of flavanone and 2'-oxychalcone

R. BOGNÁR und M. RÁKOSI

(Institute of Organic Chemistry, L. Kossuth University, Debrecen)

Received February 16, 1957

Summary

The authors studied the reduction of 2'-oxychalcone and of flavanone. The products obtained by hydrogenations conducted in the presence of palladium-carbon catalyst and by reductions carried out with lithium aluminium hydride and sodium borohydride are described, respectively.

The catalytic hydrogenation of 2'-oxychalcone can be carried out in two steps: in the first step the double bond is saturated by one mole of H_2 , affording thus an *o*-oxy- β -phenyl propiofenone of phlorrhizine type. In the next step the carbonyl group is also reduced by the active palladium-carbon catalyst, yielding 1-(*o*-oxy-phenyl)-3-phenyl-propanol-1, as a final product.

When reducing 2'-oxychalcone in a 1% sodium hydroxide methanol solution by sodium borohydride, β -4-hydroxyflavane is obtained, whereas reduction by lithium aluminium hydride, yields an amorphous product.

The catalytic hydrogenation of flavanone similarly takes place in two steps. First, the carbonyl group of flavanone is reduced, affording β -4-hydroxy-flavan. However, when palladium

carbon of increased activity is present, the hydrogenolysis of the pyran ring also proceeds, in addition to the reduction of the group $C=O$, leading thus, after taking up 2 moles of hydrogen, to 1-(*o*-oxyphenyl)-3-phenyl-propanol-1.

Flavanone, when hydrogenated in a 1% sodium hydroxide ethanol solution, converts into *o*-oxy- β -phenyl-propiofenone.

Finally, reduction of flavanone by lithium aluminium hydride and sodium borohydride, respectively, at excellent yields, affords β -4-oxyflavane.

The intermediates (β -4-oxyflavane and *o*-oxy- β -phenyl-propiofenone, respectively) may be subjected to further catalytic reductions, the latter likewise yielding 1-(*o*-oxyphenyl)-3-phenyl-propanol-1, with both lithium aluminium hydride and (somewhat easier) sodium borohydride.

Attempts to prepare various derivatives (acetyl, *p*-nitrobenzoyl) of the above-mentioned compounds in crystalline state, proved successful. The ultraviolet absorption curves of the products were as well established. The problem of the steric structure of β -4-oxyflavan is discussed.

ФЛАВОНОИДЫ, IV.

Восстановление флаванона и 2'-окси-халкона

Р. БОГНАР и М. РАКОШИ

(Институт органической химии Университета им. Л. Кошиута, г. Дебрецен)

Поступило 16. февраля 1957 г.

Резюме

Авторы изучали восстановление 2'-окси-халкона и флаванона. В данной работе описывают продукты гидрирования в присутствии катализатора из палладированного угля, а также продукты восстановлений, осуществленных помощью $LiAlH_4$ и $NaBH_4$.

Каталитическое гидрирование 2'-окси-халкона проходит в двух фазах. В первой фазе 1 моль H_2 насыщает двойную связь, в результате чего образуется *o*-окси- β -фенилпропиофенон типа флорризина. Активный катализатор из палладированного угля в следующей фазе восстанавливает и карбонильную группировку, и в конечном итоге получается 1-(*o*-оксифенил)-3-фенилпропанол-1.

В результате восстановления 2'-окси-халкона, проведенного в 1%-ом метанольном растворе NaOH помощью $NaBH_4$, образуется β -4-гидроксифлаван. В случае применения $LiAlH_4$ получается аморфный продукт.

Каталитическое гидрирование флаванона происходит также в двух фазах. В первой фазе восстанавливается карбонильная группировка флаванона и образуется продукт β -4-гидрокси-флаван. В присутствии более активного катализатора из палладированного угля мимо восстановления группировки $C=O$ происходит также и гидрогенолиз пиранового кольца, в результате чего — после присоединения 2 молей H_2 — образуется 1-(*o*-оксифенил)-3-фенилпропанол-1.

Гидрируя флаванон в 1%-ом этанольном растворе NaOH получается *o*-окси- β -фенилпропиофенон.

Наконец восстановление флаванона помощью $LiAlH_4$ или $NaBH_4$ приводит к β -4-оксифлавану, с очень хорошим выходом.

Промежуточные продукты — β -4-окси-флаван и *o*-окси- β -фенилпропиофенон — тоже могут каталитически восстанавливаться. *o*-Окси-фенилпропиофенон при восстановлении помощью $LiAlH_4$ — но еще лучше помощью $NaBH_4$ — дает 1-(*o*-оксифенил)-3-фенилпропанол-1.

Несколько производных упомянутых продуктов (ацетильное, *p*-нитробензойное производные) удалось получить в кристаллическом виде. Кроме этого авторы сняли кривые поглощения ультрафиолетового света данными продуктами. В дальнейшем занимаются пространственным построением β -4-оксифлавана.

Prof. Dr. Rezső BOGNÁR }
Miklós RÁKOSI } Debrecen, Központi Egyetem

DARSTELLUNG EINIGER GLUCOPYRANOSYL-BENZOL-ABKÖMMLINGE

(KURZE MITTEILUNG)

Á. GERECS und M. WINDHOLZ

(Chemisch-Technologisches Institut der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 27. Februar 1957

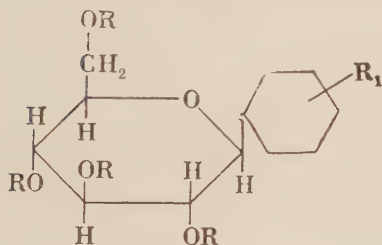
CRAIG und BONNER berichteten über die Darstellung von *p*-(Tetraacetyl- β -D-glucopyranosyl)-nitrobenzol (I) durch Nitrierung von Tetraacetyl- β -D-glucopyranosyl-benzol [1]. Als wir zwecks Darstellung der Nitro-Verbindung die Nitrierung mit geringfügigen Abänderungen wiederholten, konnten wir feststellen, daß neben I sich auch das *o*-(Tetraacetyl- β -D-glucopyranosyl)-nitrobenzol (II) bildete. Im weiteren haben wir aus I folgende Verbindungen dargestellt:

p-(Tetraacetyl- β -D-glucopyranosyl)-anilin (III)

p-(Tetraacetyl- β -D-glucopyranosyl)-acetanilid (IV)

p-(β -D-glucopyranosyl)-acetanilid (V)

p-(Tetraacetyl- β -D-glucopyranosyl)-*p'*-acetamido-benzolsulfamido-benzol (VI)



I R = Ac; R₁ = *p*-NO₂

II R = Ac; R₁ = *o*-NO₂

III R = Ac; R₁ = *p*-NH₂

IV R = Ac; R₁ = *p*-NH-Ac

V R = H; R₁ = *p*-NH-Ac

VI R = Ac; R₁ = *p*-(NH-SO₂-C₆H₄-NH-Ac)

I und II. 20 g Tetraacetyl- β -D-glucopyranosyl-benzol wurden in 320 ml Essigsäureanhydrid gelöst, die Lösung bei 40° während 30 Minuten mit 100 g Cu (NO₃)₂ · 3 H₂O versetzt und 7 Stunden lang bei 40° gehalten. Dann wurde das Reaktionsgemisch in 800 ml Wasser gegossen und das Gemisch mit Äthylacetat ausgeschüttelt. Die Äthylacetat-Lösung wurde mit Wasser und mit einer Bicarbonat-Lösung entsäuert, über Natriumsulfat getrocknet und das Äthylacetat unter vermindertem Druck abdestilliert. Die letzten Spuren von Äthylacetat wurden mit Äthanol abgetrieben. Der Rückstand (22,45 g) ergab — dreimal aus abs. Äthanol (25, 55 und 60 ml) umkristallisiert — 4,84 g I vom Schmp. 161—163° (Ausb. 21,8%). Aus der ersten äthanolischen Mutterlauge schied sich in einigen Tagen eine zweite Kristallfraktion aus (3,77 g), welche aus 20 ml abs. Äthanol umkristallisiert 1,57 g II vom Schmp. 118—119° (Ausbeute 7%) ergab.

C₂₀H₂₈O₁₁N (453,41) Ber. N 3,09. Gef. N 3,45%.

Die Oxydation von II (1 g) nach der Vorschrift von CRAIG und BONNER [1] lieferte *o*-Nitrobenzoesäure (0,27 g vom Schmp. 130—134°), die aus 2%igem NaHCO₃ ausgefällt (0,12 g) den Schmp. 147° zeigte.

III aus I. 4 g I wurden in 160 ml abs. Äthanol suspendiert und mittels 0,5 g Palladium-Kohle hydriert. In 20 Minuten war die Reaktion beendet. Während Eindampfen der filtrierten

Lösung schieden sich in zwei Anteilen insgesamt 2,30 g unreines **III** aus, welches mit 10 ml abs. Äthanol vermischt, abgesaugt und mit 5 ml abs. Äthanol nachgewaschen wurde. 1,18 g **III** wurden erhalten. Schmp. 156—157,5°

$C_{20}H_{25}O_5N$ (423, 43) Ber. C 56,74; H 5,95; N 3,31. Gef. C 56,42; H 5,86; N 3,65 3,72%. Durch völliges Eindampfen der Mutterlaugen wurden noch 2,27 g **III** erhalten. Schmp. 147—151°. Ausbeute 92,5%.

IV aus III. 0,45 g **III** wurden mit 1,1 ml Essigsäureanhydrid 15 Minuten lang auf 50—60° erwärmt und die Lösung wurde dann mit 4 g Eis zersetzt. Das kristalline Produkt wurde abgesaugt und dreimal insgesamt mit 3 ml Wasser gewaschen, getrocknet, mit 2 ml Äther nochmal gewaschen und getrocknet. Es wurden 0,39 g **IV** erhalten (Ausbeute 79%). Schmp. 148—150°.

$C_{22}H_{27}O_{10}N$ (465, 46) Ber. N 3,01. Gef. N, 3,22; 3,17%.

V aus IV. 5,32 g **IV** wurden in 210 ml abs. Methanol gelöst und mit 15 ml 0,1n Natriummethylat-Lösung versetzt. Nach zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde die Lösung mit Eisessig neutralisiert und unter vermindertem Druck völlig eingedampft. Der kristalline Rückstand (3,85 g) wurde in 135 ml i-Amylalkohol gelöst und über Nacht schieden sich 0,51 g eines unreinen Produktes aus. Beim Einengen der Mutterlauge unter vermindertem Druck wurden in zwei Anteilen insgesamt 2,85 g rohes **V** erhalten. Aus 90 ml i-Amylalkohol umkristallisiert wurden 2,15 g **V** erhalten (Ausbeute 63%). Schmp. 188—190°. Zur Analyse wurde die Substanz nochmals aus i-Amylalkohol umkristallisiert und über P_2O_5 getrocknet. Schmp. 191—192,5°.

$C_{14}H_{19}O_6N$ (297,31) Ber. N 4,71. Gef. N 4,90, 5,01%.

VI aus III. Aus 3 g **I** erhaltenes 2,74 g rohes **III** wurden in 25 ml abs. Pyridin gelöst und bei Eiskühlung mit 1,51 g p-Acetamido-benzolsulfonsäurechlorid versetzt. Nach eintätigem Stehen wurde das Pyridin unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand mit Eis zersetzt. Das kristallin ausgeschiedene Produkt wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in 50 ml warmem Aceton gelöst. Die warme Lösung wurde mit aktiver Kohle behandelt, filtriert, mit 100 ml Wasser versetzt und über Nacht zur Kristallisation überlassen. Es wurden 3,44 g hellgelbes, rohes **VI** erhalten. (Ausbeute, berechnet auf **I** 81%) Schmp. 217—219°. 0,8 g des Produktes wurden in 2,5 ml Essigsäureanhydrid gelöst und 20 Minuten lang auf 60° erwärmt. Die Lösung wurde mit Eis zersetzt, das kristalline Produkt wurde abgesaugt, mit Wasser und zwecks Entfernung des Wassers mit viel Petroläther gewaschen. Es wurden 0,73 g **VI** erhalten. Schmp. 220—221°.

$C_{28}H_{32}O_{12}N_2S$ (620,65) Ber. N 4,51; S 5,17. Gef. N 4,53; S 4,60%.

LITERATUR

I. J. M. CRAIG und W. A. BONNER: J. Am. Chem. Soc. 72, 4808 (1950).

Prof. Dr. Árpád GERECS }
Márta WINDHOLZ } Budapest VIII. Múzeum körút 6

BUCHBESPRECHUNG

H. STRUNZ: *Mineralogische Tabellen*, 3., völlig neubearbeitete Auflage
Akademische Verlagsgesellschaft, Geest u. Portig K. G. Leipzig 1957.
448 S. Mit 70 Figuren im Text und 2 Übersichtstabellen

Das wohlbekannte Buch von Prof. H. STRUNZ erscheint nunmehr in dritter, vollständig neubearbeiteter Auflage und dabei läßt sich gleich feststellen, daß sie einen wesentlichen Fortschritt und eine bedeutende Entwicklung aufweist. Der Zweck des Werkes ist ein überaus wichtiger: die Schaffung eines natürlichen Systems der Mineralien. Angesichts der überwältigenden Fülle des Materials — der bekannten Mineralarten — ist dieses Ziel nur auf einer neuen Grundlage, der Kristallchemie, zu erreichen. Das ist jedoch nur schrittweise durchführbar, nämlich parallel mit der Erkenntnis neuer Kristallstrukturen und ihrer Zusammenhänge. An zahlreichen wissenschaftlichen Forschungsstellen ist diese Arbeit in vollem Gange und bei weitem noch nicht abgeschlossen. Es ist das Verdienst des Verfassers, vor 16 Jahren den ersten Versuch einer kristallchemischen Systematisierung der gesamten Mineralienwelt unternommen zu haben und, daß sich das von ihm gewählte — auf dem chemischen System von DANA basierende — kristallchemische System ungeachtet der großen Vermehrung unserer Kenntnisse bewährt hat, zeugt für die Gesundheit der Grundlagen.

Bei dieser Gelegenheit hat man selbstverständlich der Verdienste MACHATSKIS und anderer auf dem Gebiete der kristallchemischen Formeln der Mineralien zu gedenken, ohne welche dieses System kaum aufgestellt hätte werden können. Die ständig wachsende Zahl bekannter Strukturtypen von Mineralien macht das System immer fester und vollständiger.

Das Buch ist in vier Teile gegliedert: I. Einführung in die Kristallchemie. Hier vermißt der Referent nur die Beschreibung über metallische Gitter, die ebensowohl wie die Ionen-, Atom- und Molekülgitter unter den Mineralien vorkommen, jedoch im Text — entgegen den anderen drei Gitterklassen — unerwähnt bleiben. Der zweite Teil enthält das vollständige System in 9 Klassen: I. Elemente (Legierungen, Carbide, Nitride, Phosphide); II. Sulfide, (Selenide, Telluride, Arsenide, Antimonide, Bismutide); III. Halogenide; IV. Oxyde, Hydroxyde; V. Nitrate, Carbonate, Borate; VI. Sulfate (Tellurate,

Chromate, Molybdate, Wolframate); VII. Phosphate (Arsenate, Vanadate); VIII. Silikate; IX. Organische Verbindungen.

Die Einteilung dieser Klassen wird sich natürlich noch mehr oder weniger ändern. — Die Einordnung von metallischen Mischkristallen, wie Whitneyit (Cu mit As bis 12%), Animikit (Ag mit Sb bis 11%) usw. hätte vielleicht zweckmäßiger in die Klasse I, A) erfolgen können. Ebenso gehören die Arsenite, Selenite, Tellurite und Jodate kaum zu den Oxyden und Hydroxyden in die IV. Klasse, sie könnten vielmehr in die V. Klasse eingereiht werden. — In der VII. (aber nicht in der VIII.) Klasse wird eine Unterteilung a) in wasserfreie, fremde Anionen nicht enthaltende b) wasserfreie, fremde Anionen enthaltende, c) wasserhaltige, fremde Anionen nicht enthaltende und d) wasserhaltige mit fremden Anionen vorgenommen; diese Unterteilung bewährt sich ebenfalls gut. Die gewaltige Klasse der Silikate wurde durch die Kristallchemie einerseits stark vereinfacht, andererseits ist aber ihre Mannigfaltigkeit durch neuere Untersuchungen in steigendem Maße erkannt worden (Feldspate, Glimmer, Tonmineralien usw.) — Zum II. Teil gehört ein sehr umfangreiches Literaturverzeichnis, das die Brauchbarkeit des Buches stark erhöht. Ein Autorenverzeichnis wäre nicht überflüssig, da manche Leser die Arbeiten nach dem Namen des Autors suchen.

Der dritte Teil ist ein vollständiges Register von laufenden und ausgeschiedenen Mineralnamen und der vierte Teil bringt ein Formelregister der Mineralien.

Heute sind 1358 Mineralien der Symmetrie nach mit Sicherheit bekannt (auf Grund von Röntgenuntersuchungen), also etwa zwei Drittel der Mineralien. Es werden jedoch fortwährend neue Mineralien gefunden. Somit ist die Mineralogie in unseren Tagen — neu belebt durch die Röntgenmethode und durch die systematische Kristallchemie — wieder eine blühende Wissenschaft geworden. Wir beglückwünschen den Autor der Mineralogischen Tabellen zu seinem Erfolg und erwarten die nächste Auflage seines Werkes mit größtem Interesse.

I. NÁRAI-SZABÓ

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója

Műszaki felelős: Farkas Sándor

A kézirat nyomdába érkezett: 1957. VIII. 16. — Terjedelem: 20,50(A/5) fv, 77 ábra

43141/57 — Akadémiai Nyomda, Budapest, V., Gerlőczy u. 2. Felelős vezető: Bernát György

INDEX

ANORGANISCHE UND ANALYTISCHE CHEMIE, POLAROGRAPHIE, CHROMATOGRAPHIE INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY, POLAROGRAPHY, CHROMATOGRAPHY

E. PUNGOR und I. KONKOLY THEGE: Flammenphotometrische Untersuchung der an Molekülbanden gemessenen Emissionen, I. Flammenphotometrische Eigenschaften der Kupfersalze	1
L. J. CSÁNYI und F. SOLYMOŠI: Beiträge zur Analyse der Peroxyverbindungen, I. Konstitutionsbestimmung der Peroxyverbindungen	9
L. J. CSÁNYI und F. SOLYMOŠI: Beiträge zur Analyse der Peroxyverbindungen, II. Die bei der Analyse des Systems $H_2O_2-H_2SO_4$ auftretenden induzierten Reaktionen...	19
E. PUNGOR und I. KONKOLY THEGE: Flammenphotometrische Untersuchung der auf Molekülbanden gemessenen Emissionen, II. Flammenphotometrische Untersuchung der Borsäure	39
GY. ALMÁŠSY und I. DEZSŐ: Anwendung von Methylorange-Meßlösung in der Mikroanalyse; Helianthometrie. Helianthometrische-mikrovolumetrische Bestimmung von Ferro-Eisen und Wasserstoffperoxyd	59
F. HORÁK und J. KALAMÁR: Untersuchungen der aromatischen Aldehyde der Benzaldehydreihe. Papierchromatographie und der Einfluß der Substitution auf die R _F -Werte	103
F. KÖRÖSY: On Some Properties of Copper and Silver Formates	107
F. PAULIK und L. ERDEY: Neuere Ergebnisse der derivativen Thermogravimetrie.....	117

PHYSIKALISCHE CHEMIE — PHYSICAL CHEMISTRY

Á. KISS und J. CSÁSZÁR: Beiträge zur Lichtabsorption der Chelat-Komplexe, II. Über den Mechanismus der Lichtabsorption der Acetylaceton-Komplexe.....	49
T. ERDEY-GRÚZ und I. SAFARIK: Über die Wirkung der Kationen auf das Polarisationspotential der Platinanoden bzw. auf die Sauerstoffüberspannung	159
G. SCHAY, I. HALÁSZ, F. NAGY, GY. SZÉKELY und S. SZŐNYI: Untersuchungen auf dem Gebiet der physikalischen Adsorption	181
T. ERDEY-GRÚZ und I. SAFARIK: Über die Wirkung des Wechselstromes auf die Sauerstoffüberspannung an Platinelektrode in Schwefelsäurelösungen, I.	201

ORGANISCHE CHEMIE — ORGANIC CHEMISTRY

K. KOCZKA and G. FODOR: Synthetic Confirmation of the Mechanism of $N \rightleftharpoons O$ Acyl Migrations. Preparation and Rearrangement of the Intermediate 2,5-Diphenyl-3,4-dimethyl- μ -hydroxy-1,3-oxazolidine	83
K. KOCZKA and G. FODOR: The Stereochemical Course of the Conversion of 2-Ureido Alcohols into Oxazolidines, II. Rearrangement of N-Thioureido Alcohols.....	89
G. ZEMPLÉN, L. MESTER und L. PALLOS: Partielle Acylierung des Fisetols und des ω -Oxyphloracetophenons, II. Mesylierung.....	99
Z. FÖLDI, T. FÖLDI and A. FÖLDI: Addition of Hydrogen Sulphide to the Nitrile Group of Arylsulphonylcyanamides by means of Thiosulphuric Acid.....	111
F. WESSELY: Über Methoden zur Konstitutionsbestimmung von Peptiden.....	141
R. BOGNÁR und M. RÁKOSI: Flavonoide, IV. Reduktion des Flavanons und des 2'-Oxychalkons	217
Á. GERECS und M. WINDHOLZ: Darstellung einiger Glucopyranosyl-benzol-Abkömmlinge	231

CHEMISCHE TECHNOLOGIE — CHEMICAL TECHNOLOGY

K. VUKOV: Untersuchungen über die Rolle des Pektins und Dextrans bei der Filtration von Zuckerfabrikssäften	71
---	----

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ПОЛЯРОГРАФИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Э. Пунгор и И. Конколь Тэге: Изучение молекулярных полосатых спектров испускания, с помощью пламенного фотометра, I. Пламеннофотометрические качества солей меди	1
Л. Чани и Ф. Шольмоши: Данные к аналитике перекисных соединений, I. Групповое определение перекисных соединений	9
Л. Чани и Ф. Шольмоши: Данные к аналитике перекисных соединений, II. Индукционные реакции, возникающие в процессе анализа системы $\text{H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{SO}_4$..	19
Э. Пунгор и И. Конколь Тэге: Изучение молекулярных полосатых спектров испускания с помощью пламенного фотометра, II. Изучение борной кислоты пламенным фотометром	39
Дь. Альмашиш и И. Дежсё: Применение титрованного раствора метилоранжа в микроаналитике: гелиантометрия. Гелиантрометрический объемный микрометод определения железа(II) и перекиси водорода	59
Ф. Горак и Й. Каламар: Исследование ароматических альдегидов ряда бензальдегида. Хроматография на бумаге и влияние замещения на величины R_F (краткое сообщение)	103
Ф. Кэрэши: О некоторых свойствах муравьинокислых меди и серебра	107
Ф. Паулик и Л. Эрдеи: Новые достижения в области дифференциальной термобарометрии	117

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

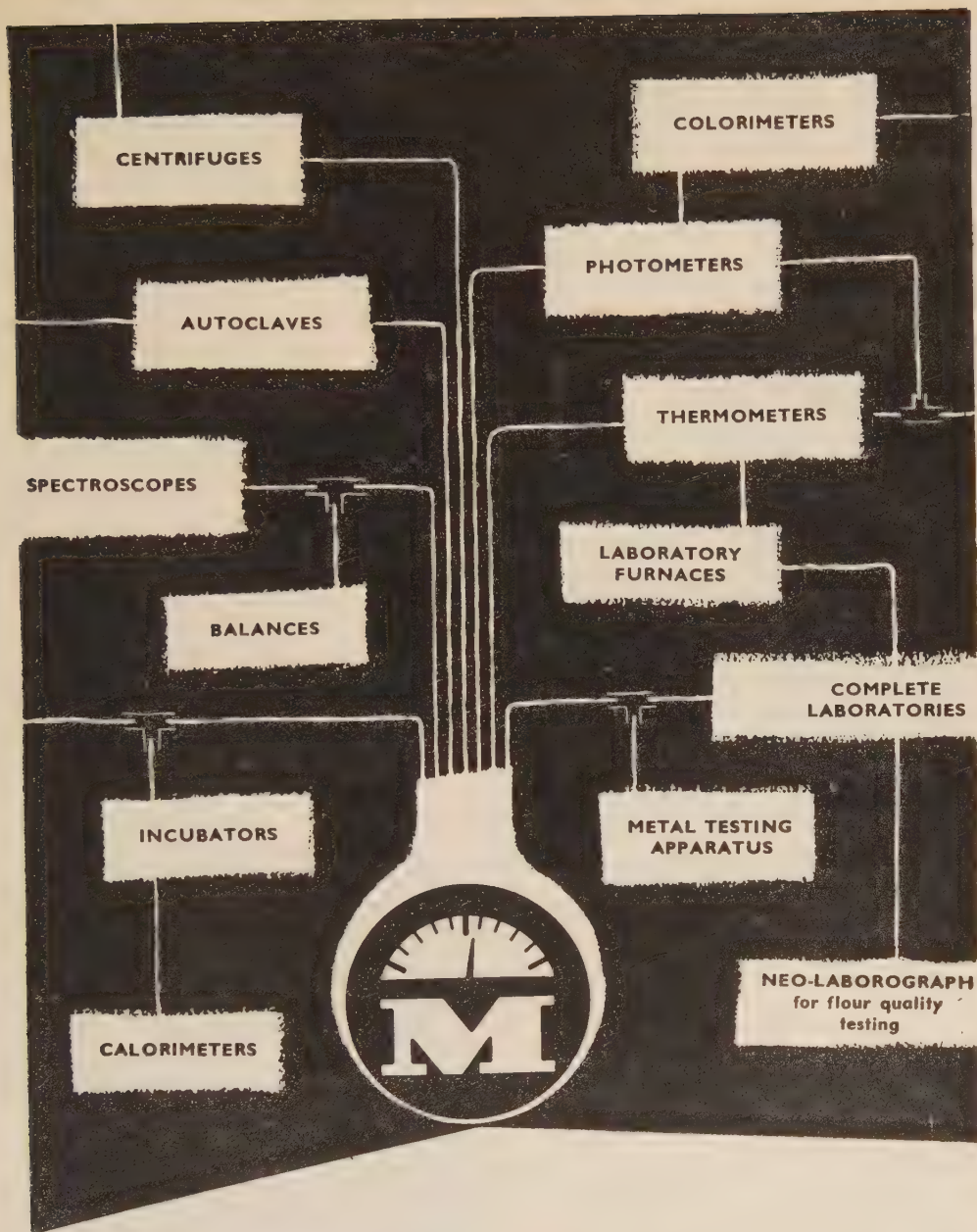
А. Киш и Й. Часар: Данные к поглощению света комплексов хелата, II. О механизме поглощения света комплексов ацетилацетона	49
Т. Эрдеи-Груз и И. Шафарик: Влияние катионов на поляризационный потенциал платиновых анодов, собственно на перенапряжение кислорода	159
Г. Шаи, И. Халас, Ф. Надь, Дь. Секель и ш. Сэньи: Исследование по физической адсорпции	181
Т. Эрдеи-Груз и И. Шафарик: Влияние переменного тока на перенапряжение кислорода на платиновом аноде в растворе серной кислоты, I.	201

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. Коцка и Г. Фодор: Подтверждение механизма миграции ацила $\text{N} \rightleftharpoons \text{O}$ синтезом. Получение и перегруппировка промежуточного продукта 2,5-дифенил-3,4-диметил- μ -гидрокси-1,3-оксазолидина	83
К. Коцка и Г. Фодор: Стереохимическое прохождение превращения 2-уреид-спиртов в оксазолидины, II. Перегруппировка в N-тио-уреидо-спирты	89
Г. Земплен, Л. Мштер и Л. Паллаш: Частичное ацилирование физетол и ω -окси-флорацетофенона, II. Мезилирование	99
З. Фэльди, Т. Фэльди и А. Фэльди: Присоединение сероводорода к нитрильной группировке арилсульфонилдизаминиров с помощью тиосульфокислоты	111
Ф. Вессели: О методах определения структуры пептидов	141
Р. Богнар и М. Ракоши: Флавоноиды, IV. Восстановление флаванона и 2'-оксихалкона	217
А. Гереч и М. Виндхолц: Получение нескольких бензольных производных глюкопиранозила (краткое сообщение)	231

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

К. Вуков: Исследования о роле пектина и декстрана в фильтрации соков в сахарной промышленности	71
--	----



EXPORTERS:

METRIMPEX

HUNGARIAN TRADING COMPANY FOR INSTRUMENTS

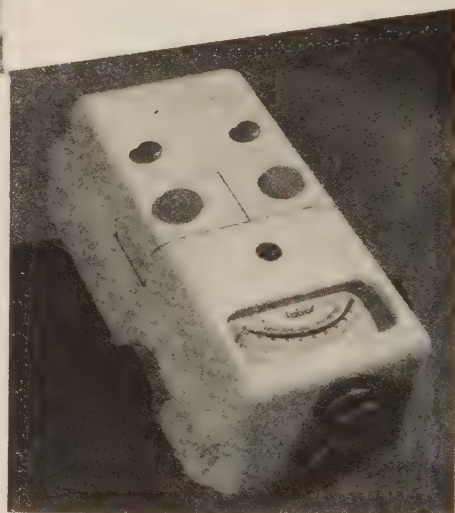
- LETTERS: BUDAPEST 62, P.O.B. 202
- TELEGRAMS: INSTRUMENT BUDAPEST

POLYPHOTOMETER

System Dr. Kovács



An indispensable instrument in laboratories; its wide-spread employment in scientific research and factory production is due to the many possible uses it offers. — Wherever the quantitative determination of the solution's concentration in comparison to the change of colour absorption is sought, the polyphotometer system Dr. Kovács is used best. — It is equipped with macro and micro cups. — Test tubes are used for routine measurement. —



The mains-voltage fluctuations are eliminated by a stabilizing transformer, through which constant voltage is obtained. This is to secure reproducibility and accuracy of measurement.

EXPORTERS



METRIMPEX

HUNGARIAN TRADING COMPANY FOR INSTRUMENTS
LETTERS: BUDAPEST 62, P. O. B. 202 * TELEGRAMS: INSTRUMENT BUDAPEST



FLAMMENPHOTOMETRISCHE UNTERSUCHUNG DER ATOMAREN EMISSIONEN, I.

FLAMMENPHOTOMETRISCHE EIGENSCHAFTEN DER SILBERSALZE

E. PUNGOR und I. KONKOLY THEGE

(Institut für Anorganische und Analytische Chemie der L. Eötvös-Universität, Budapest)

Eingegangen am 27. Oktober 1955*

Vom Gesichtspunkte der flammenphotometrischen Analyse ist es eine unerläßliche Forderung, daß die Flammenemission des zu untersuchenden Elements durch den analytischen Chemiker beeinflusst werden kann. Dieses Ziel wird jedoch nur dann erreicht, wenn man in bezug auf die Gestalt den Kalibrationskurven und die durch die äußeren Umstände auf diese ausgeübten Wirkung eine zusammenfassende, auf jede Komponente anwendbare Gesetzmäßigkeit ableiten kann. Das Ziel der vorliegenden Abhandlung ist die bei den atomaren Emissionen herrschenden Gesetzmäßigkeiten im Falle des Silbers anzuführen. Diese Gesetzmäßigkeiten mit entsprechenden Änderungen gelten auch für die übrigen atomaren Emissionen.

Die Silbersalze wurden flammenphotometrisch nur spärlich untersucht [1—4]. Aus analytischem Standpunkte ist dies wohl verständlich, da zur Bestimmung des Silbers zahlreiche schnelle und ausreichend genaue Verfahren bekannt sind [5]. Zur selben Zeit wurden durch die flammenphotometrische Methode jedoch — wie dies aus folgenden Ausführungen ersichtlich sein wird — nicht die besten Resultate erhalten.

Zu unseren Untersuchungen verwendeten wir ein Beckmannsches DU Photometer. Der Zerstäuber bestand aus einer konzentrisch und unmittelbar in die Flamme zerstäubenden Einrichtung [6]. Die Blende des optischen Systems wurde im Laufe unserer Messungen 0,5 mm weit geöffnet.

Die zu den Untersuchungen verwendeten Lösungen wurden aus kristallinem Silbernitrat bereitet und bei dem Studium der Wirkung der Anionen und der Komplexbildner die entsprechend verdünnten Silbernitratlösungen mit den Lösungen des Anions oder des Komplexbildners in bekannten Konzentrationen versetzt. Die Messungen wurden im Konzentrationsbereich von $6 \cdot 10^{-4}$ Mol/l bis zu $2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l vorgenommen. Bei der Untersuchung der Wirkung der Anionen und der Komplexbildner wurde einerseits die Konzentration des Silbernitrats variiert, wobei die Konzentration des Anions konstant gehalten wurde, andererseits bei gegebener Konzentration des Silbernitrats die des Anions variiert. Vor der flammenphotometrischen Messung der silbersalz-

* Vorgelegt von L. ERDEY am 24. Mai 1957.

haltigen Lösungen wurde untersucht, ob die silberionfreie Lösung des Anions bei der untersuchten Wellenlänge eine Emission habe. War dies der Fall, so wurde sie von dem bei der Flammenemission der silbersalzhaltigen Lösungen gemessenen Wert in Abzug gebracht.

Das Silber weist atomare Emission an einer dem Übergang von ${}^2S_{1/2} - {}^2P_{3/2}$ entsprechenden Stelle (bei der Wellenlänge von 328,07 m μ), sowie dem Übergang von ${}^2S_{1/2} - {}^2P_{1/2}$ entsprechend bei der Wellenlänge von 338,29 m μ auf. Infolge der wegen der niedrigen Emission des Silbers in hohem Maße geöffneten optischen Blende wird die bei den vorerwähnten Wellenlängen meßbare Emission des Silbers durch die Eigenemission der Wasserstoff-Sauerstoffflamme gestört. Es erschien daher angezeigt, die Messungen bei der letzteren Wellenlänge (338,29 m μ) vorzunehmen, wo diese störende Emission bei einer Blendenweite von 0,5 mm nicht auftritt.

In der jüngsten Vergangenheit wurden die durch die Änderungen der Flammentemperatur hervorgerufenen flammenphotometrischen Erscheinungen eingehend untersucht. Zur Ergänzung der bei den Alkalimetallen erhaltenen Wirkungen sowie auch zum weiteren Beweise unserer Ergebnisse erschien es ratsam, die Wirkung einer Änderung der Flammentemperatur auch im Falle der Silbersalze einer Kritik zu unterziehen. Im Laufe unserer diesbezüglichen Untersuchungen wurden die Messungen bei zwei Temperaturen vorgenommen: 1. bei der Temperatur der Wasserstoff-Sauerstoffflamme, die nach den Literaturangaben 2600—2700° C beträgt, 2. bei der Temperatur einer Flamme, die neben dem Wasserstoff-Brenngas das Zerstäubungsgas aus 52% Stickstoff und 48% Sauerstoff enthält, und auf etwa 1850° C geschätzt werden kann.

Versuchsergebnisse

Bei den Untersuchungen wurde zum ersten die flammenphotometrische Kalibrationskurve der Silbernitratlösung bei einer Wellenlänge von 338,29 m μ aufgenommen (s. Abb. 1). Die erhaltenen Kurven sind von Sättigungscharakter.



Abb. 1. Eichkurve des Silbernitrats bei der Wellenlänge von 339 m μ ; Blende: 0,5 mm

— bei 2660° C
 - - - bei 1850° C

Die Abbiegung der Kurve gegen die Abszissenachse erfolgt bei höherer Temperatur bei einer Konzentration von etwa $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l. Bei der niedrigeren Temperatur neigt die Kalibrationskurve schon bei einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l stark gegen die Horizontale. Diese Feststellungen sind im Einklang mit unseren bisherigen flammenphotometrischen Erfahrungen. Die starke Abbiegung der Kurve gegen die Horizontale wird hauptsächlich durch die thermische Dissoziation der Moleküle bedingt.

Die Wirkung der Flammentemperatur kann bis zu einem gewissen Grade auch bei der Zerstäubung der alkoholischen Lösungen beobachtet werden.

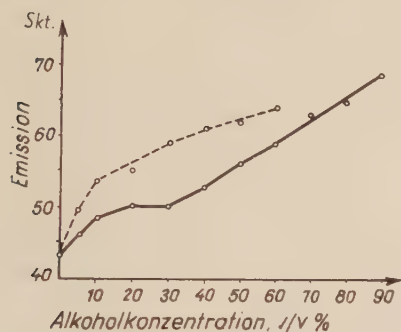


Abb. 2. Emission von 10^{-2} Mol/l AgNO_3 bei 338 $\text{m}\mu$
 ————— in Gegenwart von $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
 - - - - - in Gegenwart von $m \text{HClO}_4$
 und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Blende: 0,5 mm

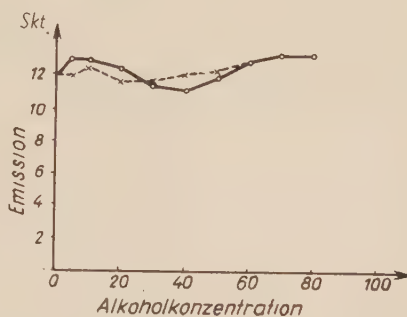


Abb. 3. Emission von 10^{-2} Mol/Liter Ag-NO_3 in Gegenwart von Äthylalkohol bei 338,28 $\text{m}\mu$. Temperatur 1850° C.
 ————— in Gegenwart von $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$;
 - - - - - in Gegenwart von $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und $m \text{HClO}_4$

Bei den alkoholischen Lösungen muß jedoch — wie hierauf schon in unseren früheren Mitteilungen hingewiesen wurde [6] — als wichtigster Faktor die Oberflächenspannung und die innere Reibung der Lösungen betrachtet werden. Die mit alkoholischen Lösungen vorgenommenen Untersuchungen im Falle des Silbers sind in den Abb. 2 und 3 dargestellt. In beiden Abbildungen wurden neben den rein alkoholischen Lösungen auch die Emissionen der perchlorsäurehaltigen alkoholischen Lösungen dargestellt. Die in der Abb. 2 dargestellten Werte wurden in einer Wasserstoff-Sauerstoffflamme, die Meßwerte der Abb. 3 mit einem Zerstäubungsgas aus 48% Sauerstoff und 52% Stickstoff erhalten.

Die Kurven der Abb. 2 können folgendermaßen gedeutet werden. Bei einer geringen Alkoholkonzentration nimmt die zerstäubte Flüssigkeitsmenge infolge der starken Abnahme der Oberflächenspannung der äthylalkoholischen Lösung erheblich zu. Die Abnahme der Zerstäubungsarbeit wird jedoch bei den mittleren Konzentrationen an Äthylalkohol durch die Zunahme der Viskosität der alkoholischen Lösungen kompensiert. Diese Wirkung offenbart sich in der Emissionskurve in einer Abwärtsbiegung der Linie gegen die Horizontale. Mit der Zunahme der Alkoholkonzentration nimmt jedoch auch die Flammen-

temperatur zu, und dadurch wird es ermöglicht, daß mehrere Silberatome emittieren können. Enthält unsere Lösung neben Äthylalkohol auch Perchlorsäure, so weicht die Kurve der erhaltenen Emission von dem vorigen Typ ab. In diesem Fall nimmt nämlich die Viskosität der Lösung nicht in dem Maße zu, wie in der Abwesenheit von Perchlorsäure. Neben dieser Wirkung muß jedoch auch der Umstand in Rechnung gezogen werden, daß die Emission der Silberatome durch die thermische Zersetzung der Perchlorsäure in der Flamme und die hierdurch bedingte lokale Temperaturerhöhung befördert wird.

Wird die Zusammensetzung der Lösung beibehalten, die Messungen jedoch bei einer niedrigeren Temperatur vorgenommen, so weichen die Kurven von den früheren Typen beträchtlich ab. Da in diesem Falle die thermische Dissoziation äußerst geringfügig ist, wird in der Emission der alkoholischen Silberlösungen durch die alkoholbedingte geringfügige Erhöhung der Temperatur kein meßbarer Effekt hervorgerufen. Nach Abb. 3 weist die in Gegenwart von Äthylalkohol erhaltene Kurve einen Maximum—Minimumcharakter auf. Die bei den niedrigen Alkoholkonzentrationen erhaltene Zunahme wird auch in diesem Falle durch die Abnahme der Oberflächenspannung bedingt, diese Wirkung überkompensiert jedoch die Zunahme der Viskosität der Lösung und so weist die Emission bei den mittleren Alkoholkonzentrationen ein Minimum auf. Durch die weitere Abnahme der Viskosität bei den höheren Alkoholkonzentrationen wird in der Kurve eine neuere ansteigende Strecke hervorgerufen. In Gegenwart von Perchlorsäure wird lediglich eine geringfügige Steigung der Kurve beobachtet. Das Minimum fällt in diesem Falle fort, da die Viskosität des Systems perchlorsäurehaltiges Alkohol—Wasser der des entsprechenden reinen Alkohol—Wassersystems unterlegen ist. Bei diesen Kurven kann die erhöhende Wirkung des Alkohols auf die Flammentemperatur nicht beobachtet werden. Die erhaltenen Kurven können nur auf Grund der bei der Zerstäubung auftretenden Effekte, beziehungsweise der diese Effekte bedingenden Oberflächenspannungen und Viskositätsänderungen erklärt werden. Diese Erscheinung ist leicht verständlich, wenn man bedenkt, daß die Gleichgewichte und so auch das Gleichgewicht der thermischen Dissoziation, in Abhängigkeit von der Temperatur, durch eine exponentielle Kurve beschrieben werden können. Während bei höheren Temperaturen die Versuchsergebnisse zu dem Teil der Kurve dargestellt werden, wo im Werte der Gleichgewichtskonstante schon geringe Temperaturschwankungen namhafte Änderungen bedeuten, wird der Wert dieser Konstante bei den bei niedrigeren Temperaturen vorgenommenen Messungen durch die Temperaturerhöhung nur in geringerem Maße verändert.

Das zweite wichtige Gebiet vorliegender flammenphotometrischen Untersuchungen bezieht sich auf die Untersuchung der Anionenwirkung. Im Falle der Silbersalze wurden die Wirkungen der Nitrat-, Sulfat-, Perchlorat- und Acetationen untersucht. Die bei den vorerwähnten zwei Temperaturen erhal-

tenen Ergebnisse sind in den Tabellen I und II zusammengefaßt. Bei hoher Temperatur wird eine bedeutende Erhöhung der Emission von den angeführten Anionen nur durch das Acetation herangerufen. Dies dürfte damit erklärbar sein, daß die Essigsäure in der Flamme verbrennt und dadurch die atomare Dissoziation fördert. Eine kleine Rolle spielt dabei auch der Umstand, daß die Oberflächenspannung der Lösung durch das Acetation erniedrigt wird. Eine geringfügige emissionssteigernde Wirkung wurde bei der Perchlorsäure gefunden, deren Ursache schon vorangehend erörtert wurde.

Tabelle I

*Einfluß der Anionen auf die Emission
des Silbers, gemessen in Wasserstoff-Sauerstoff-
flamme, bei 339 m μ*

Ag-Konzentration Ionen-gewicht/l	Emission gemessen in Gegenwart von			
	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	ClO ₄ ⁻	CH ₃ COO ⁻
10 ⁻³	12	14	14	15
2 · 10 ⁻³ . . .	20	22	21,5	25
6 · 10 ⁻³ . . .	34	35,5	36	38
10 ⁻² . . .	41,5	42,5	44,5	46
2 · 10 ⁻² . . .	57	55	63	65

Tabelle II

*Einfluß der Anionen auf die Emission
des Silbers, gemessen in Wasserstoff-(49%
Sauerstoff+52% Stickstoff)-Flamme, bei 339 m μ*

Ag+Konzentration Ionen-gewicht/l	Emission gemessen in Gegenwart von			
	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	ClO ₄ ⁻	CH ₃ COO ⁻
10 ⁻³ . . .	3,5	1,5	3,5	3,5
2 · 10 ⁻³ . . .	5,5	3,5	4,5	5
6 · 10 ⁻³ . . .	9	7	8,5	9
10 ⁻² . . .	11,5	9	11	11,5
2 · 10 ⁻² . . .	15,5	13	14,5	15,5

Aus Tabelle II geht hervor, daß die Emission des Silbers bei niedrigeren Temperaturen durch das Sulfation wesentlich erniedrigt wird. Durch die übrigen Anionen wird die Emission des Silbers bei dieser Temperatur nicht verändert.

Im Laufe unserer Untersuchungen wurde auch die Wirkung des Cyanids und die des Ammoniumhydroxyds auf die Emission des Silbers bei den vorerwähnten beiden Temperaturen untersucht. Die Ergebnisse sind in den Tabellen III und IV zusammengefaßt. Bei höherer Temperatur bedeutet das Cyanid kaum eine Störung für die Emission des Silbers, bei niedrigerer Temperatur

Tabelle III

Wirkung des Cyanidions auf die Emission einer Silbernitratlösung von der Konzentration von 10^{-2} Mol/l in Abhängigkeit der Temperatur, gemessen bei 339 m μ

CN ⁻ - Konzentration Ionengewicht/l	Korrigierte Emission bei	
	2660° C	1850° C
0	43	11,5
$4 \cdot 10^{-2}$	43	10,5
10^{-1}	43	10,0
1	40	2,0

Tabelle IV

Wirkung des Ammoniumhydroxyds auf die Emission einer Silbernitratlösung von der Konzentration von 10^{-2} Mol/l in Abhängigkeit der Temperatur, gemessen bei 339 m μ

NH ₃ - Konzentration Mol/l	Korrigierte Emission bei	
	2660° C	1850° C
0	42	11,5
$4 \cdot 10^{-2}$	41,8	11,5
10^{-1}	42	11,5
1	42	11,5

wird jedoch durch eine hohe Konzentration an Cyanidionen eine bedeutende Erniedrigung der Emission des Silbers hervorgerufen. Durch das Ammoniumhydroxyd wurde die Emission des Silbers bei keiner der beiden Temperaturen gestört.

ZUSAMMENFASSUNG

Auf Grund der mit Silbersalzen durchgeführten Untersuchungen wurde bestätigt, daß die bei alkoholischen Lösungen beobachteten Erscheinungen in vollem Einklang mit jenen Messungen stehen, die vom Verfasser früher mit Alkalimetallen und Erdalkalimetallen vorgenommen wurden. Es kann auch behauptet werden, daß sich die Wirkung der Temperatur in der gleichen Weise offenbart, wie dies bei der atomaren Emission der Alkalimetalle früher gefunden wurde.

LITERATUR

1. N. W. HARTLEY: Phil. Trans. Roy. Soc., **185**, 161 (1894).
2. A. DE GRAMONT: C. R. **144**, 307 (1908).
3. A. DE GRAMONT: C. R. **176**, 1104 (1923).
4. F. WAIBEL: Wiss. Veröffentlichungen aus den Siemens Werken, **14**, 32 (1935).
5. G. O. MÜLLER: Praktikum der Quantitativen Chemischen Analyse. 2. Auflage. (S. Hirzel Verlag, Leipzig) 1952, S. 121.
6. E. PUNGOR, A. HEGEDÜS: Magyar Kémikusok Lapja **9**, 178 (1954).
7. E. PUNGOR, A. J. HEGEDÜS, I. KONKOLY THEGE, E. ZAPP: Mikrochim. Acta **1956**, 1247.

INVESTIGATION OF ATOMIC EMISSIONS BY FLAME PHOTOMETRY, I

Flame photometric properties of silver salts

E. PUNGOR and I. KONKOLY THEGE

(Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, L. Eötvös University, Budapest)

Received October 27, 1955

Summary

Investigations by flame photometry carried out with silver salts proved that phenomena observed in alcoholic solution are in complete accordance with the data of measurements on alkali and earth alkali metals conducted earlier by the authors. It was found that temperature has the same effect as stated earlier in connection with the atomic emission of alkali metals.

ИЗУЧЕНИЕ АТОМНЫХ ЭМИССИЙ С ПОМОЩЬЮ ПЛАМЕННОГО ФОТОМЕТРА. I.

Пламенно-фотометрические особенности солей серебра

Э. ПУНГОР и И. КОНКОЛЬ ТЭГЕ

(Институт неорганической и аналитической химии Университета им. Л. Этвеша, г. Будапешт)

Поступило 27. октября 1955 г.

Резюме

На основании исследований, проведенных в связи с солями серебра, можно сделать заключение, что явления, наблюдавшиеся в спиртовых растворах, находятся в полном соответствии с измерениями, выполненными авторами на щелочных и щелочноземельных металлах. Одновременно авторы установили, что влияние температуры проявляется и в случае серебра таким-же образом, как это обнаружено при атомной эмиссии щелочных металлов.

Doz. Dr. Ernő PUNGOR }
Ilona KONKOLY THEGE } Budapest VIII., Múzeum körút 4/b.

UNTERSUCHUNGEN VON REDOXREAKTIONEN AUF KINETISCHEM WEGE, I.

VERHALTEN DES SYSTEMS WASSERSTOFFPEROXYD—PEROXY- MONOSCHWEFELSÄURE GEGENÜBER MANGAN (II)-IONEN

E. PUNGOR und J. TROMPLER

(Institut für Anorganische und Analytische Chemie der L. Eötvös-Universität, Budapest)

Eingegangen am 5. November 1955*

Vor kurzem berichteten wir über einige Ergebnisse, die wir bei den Untersuchungen der Systeme Wasserstoffperoxyd—Peroxymonoschwefelsäure—Peroxydischwefelsäure erreichten [1—7] und befaßten uns anschließend auch mit dem System Wasserstoffperoxyd—Peroxymonoessigsäure [8]. Diese ausgedehnten Arbeiten führten zu kinetischen Problemen, die bei den Reaktionen einiger der oben erwähnten Stoffe mit anderen Reagenzien auftraten und gedeutet sein wollten. Vorliegende Abhandlung soll ein Beitrag sein, der die Zusammenhänge zwischen den chemischen und reaktionskinetischen Eigenschaften der an Redoxreaktionen teilnehmenden Stoffe, an Hand eines konkreten Beispielles, vorführt und erläutert.

Aus der großen Zahl der Reaktionen, an denen die Peroxysäuren teilnehmen, wollen wir die Analysenmethode von RIUS und ZULUETA herausgreifen. Die Methode ermöglicht es, das Wasserstoffperoxyd neben der Peroxymonoschwefelsäure (CAROSCHE Säure) und der Peroxydischwefelsäure direkt mit KMnO_4 -Lösung zu titrieren. Bei zu geringer Titrationsgeschwindigkeit läßt sich bloß ein Bruchteil der Wasserstoffperoxydmenge erfassen. Die Methode muß deshalb folgendermaßen durchgeführt werden. Es wird die, bei der früheren Messung verbrauchte Permanganatmenge auf einmal zugesetzt und dann bis zum Endpunkt weiter titriert. Das Verfahren ist zu wiederholen. Die Ergebnisse der einzelnen Titrationen, in ml KMnO_4 ausgedrückt, streben einem Grenzwert zu, den RIUS und ZULUETA als Äquivalenzpunkt der H_2O_2 -Bestimmung betrachten. Um den Reaktionsmechanismus dieser Bestimmungsmethode näher kennen zu lernen, untersuchten wir vorerst das Verhalten des Systems H_2O_2 — H_2SO_5 Mangan(II)-Ionen gegenüber. Wir konnten jede Änderung dieses Systems genauestens verfolgen, da uns eine einfache und präzise Analysenmethode zur Verfügung stand. Wenn man einer schwefelsäurigen H_2O_2 — H_2SO_5 -Lösung von 40—50° Mangan(II)-Ionen in größerer Menge zusetzt, so entwickelt sich gut bemerkbar Sauerstoffgas. Man kann diese Reaktion auch als homogene Katalyse betrachten, da erstere nur unter Zusatz der Mn(II)-Ionen auftritt und weil das zweiwertige Mangan scheinbar keinerlei Änderung erfährt. Im

* Vorgelegt von E. SCHULEK am 27. April 1956.

Rahmen dieser Abhandlung soll gezeigt werden, wie diese homogene Katalyse durch einfache, aufeinanderfolgende chemische Reaktionen aufgebaut ist und gedeutet werden kann.

Wir wollen uns, bevor wir die einzelnen Untersuchungen eingehend beschreiben, mit der Literatur der verschiedenwertigen Manganverbindungen, insbesondere der $Mn(II)$, $Mn(III)$ und $Mn(IV)$ -Verbindungen beschäftigen. Zahlreiche Abhandlungen befassen sich mit der Beschreibung der Eigenschaften, der Herstellung und des Verhaltens der Manganverbindungen in verschiedenen Medien [9–34]. SEM [35–37] nahm als erster an, daß die Mangan(II), (III) und (IV)-Ionen in schwefelsaurer Lösung miteinander im Gleichgewicht stehen. Dieser Befund zog eine ausgedehnte Diskussion nach sich, weil MEYER das Gleichgewicht bezweifelte und seine Untersuchungen mit den Ergebnissen SEMs nicht in Einklang bringen konnte [38–42]. Erst GRUBE und HUBERICH [43] konnten mittels ausgeführter Redoxpotentialmessungen und durch Berechnung das oben erwähnte Gleichgewicht nachweisen, damit den Einfluß der Schwefelsäurekonzentration auf dieses erneut unterstreichen und so die Diskussion entscheiden. In ihrer Arbeit geben sie auch den zahlenmäßigen Wert der Gleichgewichtskonstante an. GRUBE und STAESCHE [44] konnten später ein ähnliches Gleichgewicht in phosphorsaurer Lösung durch Potentialmessungen nachweisen. Die Gleichgewichtskonstante geht mit wachsender Phosphorsäurekonzentration durch ein Minimum, weil das $Mn(III)$ -Phosphat nicht bei jeder Säurekonzentration gleich stabil ist. Ihre grundlegende Arbeit bewies die Richtigkeit des SEMschen Gleichgewichtes.

Eine große Zahl von Abhandlungen behandelt chemische Reaktionen, in denen Manganverbindungen als Katalysatoren Verwendung finden. Wir erwähnen einige davon, ohne dieses Gebiet ausführlicher zu bearbeiten [45–49]. Viele Forscher verwenden das $Mn(II)$ -Ion sowohl in der präparativen, als auch in der analytischen Chemie als Katalysator [50–66].

Wie schon erwähnt, war für uns das von SEM angenommene Gleichgewicht von besonderer Bedeutung. Unser Augenmerk richtete sich bei Durchsicht der Literatur in erster Linie auf die schwefelsauren Lösungen.

Beschreibung der Versuche

Eingangs soll erwähnt werden, daß sich unsere Untersuchungen auf den Einfluß der $Mn(II)$ -Ion-, Schwefelsäurekonzentration, der Temperatur und den des Molverhältnisses Wasserstoffperoxyd—CAROSCHE Säure ausdehnten. Die Herstellung eines geeigneten Systems H_2O_2 — H_2SO_5 erfolgte, unseren gesammelten Erfahrungen entsprechend, entweder aus Wasserstoffperoxyd oder aus Kaliumpersulfat bei optimalen Schwefelsäurekonzentrationen [6].

Wenn wir ein Doppelsystem H_2O_2 — H_2SO_5 mit H_2O_2 -Überschuß benötigten, so mischten wir 30%iges H_2O_2 (»Perhydrol« nach E. Merck) mit 84,5 g/g % H_2SO_4 (Molverhältnis 1 : 20) bei 50° (5 Minuten) und verdünnten das Reaktionsgemisch mit kaltem destilliertem Wasser bis zu einem 5%igen H_2SO_4 -Gehalt. Eine solche Lösung enthält etwa 40 Mol% H_2SO_5 (in Mol% der gesamten Oxydierungsmittel) und höchstens 0,1% $H_2S_2O_8$; letzterer Gehalt verschwindet nach 2–3 Tagen gänzlich. Ein Überschuß von H_2SO_5 kann so erreicht werden, daß man $K_2S_2O_8$ in 20% H_2SO_4 bei 50° löst, und die Lösung etwa 15 Stunden am Wasserbade gleicher Tem-

peratur hält. Diese Lösung enthält (nach entsprechender Verdünnung) etwa 80–90 Mol-% H_2SO_5 in Mol% der gesamten Oxydierungsmittel. Nachdem wir die gewünschten Doppelsysteme herstellten, gingen wir daran, den Einfluß der Mn(II) -Ionen in von uns konstruierten Gefäßen zu studieren. Ein mit einem Normalschliff versehener 750 ml fassender Erlemeyerkolben, in den ein Stöpsel mit seitlich führendem Ansatzrohr (an das ein mit Watte versehenes Glasrohr mittels Gummischlauch angeschlossen war) und in der Mitte angebrachtem, 7 mm weitem Normalschliff paßte, entsprach unseren Anforderungen. In den Schliff des Stöpsels konnte eine, bis auf den Boden des Kolbens reichende, mit einem Silikonüberzug versehene, kalibrierte Pipette gesetzt werden. Den Kolben beschickten wir mit der H_2O_2 – H_2SO_5 -Lösung, mit dem notwendigen Wasser oder der gewünschten H_2SO_4 -Menge und zuletzt mit der Mn(II) -Sulfatlösung. Vor der Mn(II) -Zugabe hielten wir den Kolben etwa 10 Minuten auf der gewünschten Temperatur und setzten erst dann die Mn(II) -Lösung gleicher Temperatur hinzu. Vom Zeitpunkt der Mn(II) -Zuführung an gerechnet, entnahmen wir dem Reaktionsgemisch, zwecks Analyse, gleiche Teile. Die Probenahme geschah folgendermaßen: durch das mit Watte angefüllte Rohr bliesen wir Luft in den Erlemeyerkolben, trieben dadurch die Reaktionsfähigkeit in die Pipette und ließen die Probe nach Einstellen des Meniskus zu den, in einem 100 ml Erlemeyerkolben (mit Glasstöpsel) befindlichen, schon vorbereiteten Reagenzien fließen. Die Auswahl der Reagenzien trafen wir so, daß entweder die Summe des Wasserstoffperoxyds und der CAROSchen Säure, oder bloß das H_2O_2 jodometrisch gemessen werden konnte.

Zur Messung der Summe wird folgende Lösung gebraucht [1–5, 7]:

Ungefähr 0,3 g Kaliumjodid werden in einem 100 ml Erlemeyerkolben mit Glasstöpsel in etwa 10 ml destilliertem Wasser gelöst und einige Tropfen 10% H_2SO_4 zugefügt. In diese Lösung wird die, auf 0,01 ml genau abgemessene Probe eingeführt, der Kolben ungeschwenkt und die Wasserstoffperoxyd-Jodidionreaktion mittels eines Tropfens 5%-iger Ammonmolybdatlösung beschleunigt. (Es muß auf die Reihenfolge der Reagenzien geachtet werden. Das Molybdat wird erst nach Einmessung der Probe zugefügt, da ansonsten eine Verunreinigung des Reaktionsgemisches auftreten könnte, dies aber würde eine Aktivierung des H_2O_2 , über die Peroxymolybdänsäure zur Folge haben und die Ergebnisse vollkommen verfälschen.) Die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion, in der die CAROSche Säure das Mn(II) -Ion oxydiert (später kommen wir noch darauf zurück), wird auf diese Weise momentan unterbunden und die, der H_2O_2 und H_2SO_5 äquivalente Menge Jod mit 0,01n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung gemessen. Die Reaktion zwischen der CAROSchen Säure und dem Mn(II) -Ion verläuft mit gut meßbarer Geschwindigkeit, mit dem Jodidion hingegen reagiert sie augenblicklich.

Die Bestimmung der momentanen Wasserstoffperoxydmenge ermöglicht ein von uns bereits ausgearbeitetes Prinzip [7], demzufolge das Bromidion die CAROSche Säure mit ziemlicher Geschwindigkeit quantitativ reduziert, das Wasserstoffperoxyd aber mit großer Genauigkeit jodometrisch gemessen werden kann. Die hierzu geeignete Lösung wird wie folgt angefertigt: 1–2 g KBr werden in 10–20 ml destilliertem Wasser gelöst, 3 Tropfen 5%ige Phenollösung und einige Tropfen 10%ige H_2SO_4 zugefügt. In diese Lösung wird die dem Reaktionsgemisch entnommene Probe eingeführt, der Inhalt des Kolbens kräftig durchgeschüttelt und auf 4 Minuten beiseitegestellt. Nach Hinzufügen von FJ (erneutes Durchschütteln) und eines Tropfens 5%igen Ammonmolybdates wird die ausgeschiedene Jodmenge (dem H_2O_2 äquivalent) mit 0,01n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung gemessen.

Als Indikator wurde in beiden Fällen eine 1%ige Kartoffelstärkelösung verwendet.

Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen

Vorausgreifend soll erwähnt werden, daß das Verhalten des Systems H_2O_2 – H_2SO_5 von uns bei 3 verschiedenen Mn(II) -Ionen, 6 Schwefelsäurekonzentrationen, 3 Temperaturen und bei verschiedenen Wasserstoffperoxyd–Peroxymonoschwefelsäure-Molverhältnissen untersucht wurde. Es war unbedingt notwendig, daß wir uns noch vor der eigentlichen kinetischen Messung durch einige Blindversuche von der Brauchbarkeit unserer Analysenmethode, in Gegenwart von Mn(II) -Ionen, überzeugten.

Unter den angegebenen Verhältnissen (H_2O_2 - und H_2SO_4 -Konzentration sowie Temperatur) wird das H_2O_2 vom Mn(II) -Ion nicht zersetzt.

Das Molverhältnis vom Wasserstoffperoxyd zur CAROSchen Säure wird bei der gebrauchten Schwefelsäurekonzentration und einer maximalen Temperatur von 50° während der Reaktionsdauer nicht geändert. Der Umstand, daß das Doppelsystem bei höheren Schwefelsäurekonzentrationen und Temperaturen über 50° sich auf Kosten der CAROSchen Säure verschiebt, setzte unseren Untersuchungen eine Grenze.

Die eigentliche Reaktion, die O₂-Bildung aus dem System H₂O₂—H₂SO₅, in Gegenwart von Mn(II)-Ionen, verläuft bei Temperaturen bis zu 50° mit ziemlicher Geschwindigkeit, kann aber genau verfolgt werden. Die Reaktionsdauer betrug im Mittel etwa 60–120 Minuten, ohne daß wir das Ende der Umsetzung abgewartet hätten. Die gute Meßbarkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bzw. der Konzentrationsänderung ersieht man aus den Werten der Tabelle V. Unsere Analysen ergaben eindeutig, daß das Mangan(II)-Ion das Doppelsystem H₂O₂—H₂SO₅ in gekoppelter chemischer Reaktionsfolge zersetzt. Ein Mol abgebaute CAROSche Säure zieht immer die Zersetzung von genau einem Mol Wasserstoffperoxyd nach sich. Dieses Molverhältnis von 1:1 bleibt in einem weiten Schwefelsäurekonzentrationsbereich konstant und charakterisiert die von uns untersuchte Reaktion. Ihre Geschwindigkeit kann unseren kinetischen Berechnungen gemäß mit folgender Gleichung ausgedrückt werden:

$$-\frac{d(\text{H}_2\text{SO}_5)}{dt} = k (\text{Mn}^{2+}) \cdot (\text{H}_2\text{SO}_5).$$

Die Konzentration der Mn(II)-Ionen bleibt während der Reaktion konstant, weil das Wasserstoffperoxyd das sich bildende höherwertige Mangan mit sehr großer Geschwindigkeit reduziert. Die Mn(II)-Konzentration kann in die Konstante einbezogen und die Reaktionsgeschwindigkeit der H₂SO₅-Zersetzung proportional der jeweiligen H₂SO₅-Konzentration gesetzt werden.

$$-\frac{d(\text{H}_2\text{SO}_5)}{dt} = k' (\text{H}_2\text{SO}_5)$$

Die in den Tabellen I und II zusammengestellten Werte beweisen die Richtigkeit der Geschwindigkeitsgleichung. Tabelle I enthält die, bei gleicher Mn(II)-Ionenkonzentration, aber bei zwei verschiedenen pH-Werten, aus den analytischen Ergebnissen berechneten Geschwindigkeitskonstanten. Man ersieht daraus, daß die Werte zu jedem Zeitpunkte mit großer Genauigkeit Konstanz aufweisen. In Tabelle II faßten wir jene Ergebnisse zusammen, die wir mit verschiedenen Mn(II)-Konzentrationen erhielten. Die Übereinstimmung der, auf ein Mol Mn(II) umgerechneten, Geschwindigkeitskonstanten kann innerhalb der experimentellen Fehler als befriedigend bezeichnet werden. Daß sich die Konstante mit der Mn(II)-Konzentration linear ändert, ist ebenfalls aus Tabelle II ersichtlich.

Tabelle I

Berechnung der Geschwindigkeitskonstante

 $(\text{Mn}^{2+}) = 9,95 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l, pH} = 2,7, t = 31,3^\circ \text{ C}$

Reaktionsdau.	5—10	5—15	5—20	5—25	5—30	5—35	5—40	5—45	5—55	5—60
$k' \cdot 10^3 \text{ min}^{-1} \dots$	1,72	1,78	1,72	1,77	1,75	1,71	1,75	1,75	1,72	1,71

 $(\text{Mn}^{2+}) = 9,95 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l, pH} = 0,6, t = 30,4^\circ \text{ C}$

Reaktionsdauer	0—6	0—15	0—20	0—31
$k' \cdot 10^3 \text{ min}^{-1} \dots$	9,32	9,57	9,59	9,21

Tabelle II

 Geschwindigkeitskonstante in Abhängigkeit der Mn(II) -Konzentration

Mn^{2+} Konzentration	Temperatur $^\circ\text{C}$	pH	k' Geschwindigkeitskonstante (min^{-1})	
			gemessen	auf 1 Mol berechnet
$9,95 \cdot 10^{-2} \dots\dots\dots$	40,65	0,4	$1,51 \cdot 10^{-2}$	0,152
$1,99 \cdot 10^{-2} \dots\dots\dots$	40,65	0,4	$2,80 \cdot 10^{-3}$	0,141
$3,98 \cdot 10^{-3} \dots\dots\dots$	40,65	0,4	$4,06 \cdot 10^{-4}$	0,102*
$9,95 \cdot 10^{-2} \dots\dots\dots$	30,30	0,6	$9,38 \cdot 10^{-3}$	0,094
$1,99 \cdot 10^{-2} \dots\dots\dots$	30,30	0,6	$1,84 \cdot 10^{-3}$	0,092

Im Verlaufe unserer weiteren Untersuchungen stellten wir mit Überraschung fest, daß die Reaktionsgeschwindigkeit sehr stark von der Schwefelsäurekonzentration abhängt. Es drängte sich die Frage auf, welche Ursache diese Konzentrationsabhängigkeit wohl haben mag, und in welcher Phase der ablaufenden Reaktion sie mit dieser verknüpft ist. Diesbezügliche Untersuchungsergebnisse enthält Tabelle III. Es ist aus ihr ersichtlich, daß die Geschwindigkeitskonstante im Gebiete von $\text{pH} = 0$ bis $\text{pH} = 2$ einer starken Änderung unterworfen ist. In Abb. 1 stellten wir die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Schwefelsäurekonzentration bzw. vom pH-Werte graphisch dar. Die erhaltene Kurve ähnelt den die Gleichgewichte charakterisierenden Kurven. Wir versuchten die bei größeren Schwefelsäurekonzentrationen auftretende Reaktionshemmung mit dem chemischen Verhalten der einzelnen Komponenten zu erklären. Die Reaktion zwischen dem höherwertigen Mangan und dem H_2O_2 verläuft augenblicklich, kann daher die primäre, geschwindigkeitsbestimmende Reaktion nicht beeinflussen. Aus diesem Grunde können es

* Wegen zu kleiner Reaktionsgeschwindigkeit waren die Werte unsicher.

Tabelle III

*Geschwindigkeitskonstante
in Abhängigkeit vom pH*

$(\text{Mn}^{2+}) = 9,95 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l, } t = 31,0^\circ \text{ C}$

pH	k' (min^{-1}) Geschwindigkeitskonstante
(-0,4)*	$1,7 \cdot 10^{-3}$
0,1	$3,5 \cdot 10^{-3}$
0,4	$7,1 \cdot 10^{-3}$
0,6	$9,4 \cdot 10^{-3}$
2,0	$1,3 \cdot 10^{-2}$
2,7	$1,7 \cdot 10^{-2}$

nur die, in der zeitlich ablaufenden Reaktion teilnehmenden Komponenten sein, deren chemische Eigenschaften mit den erhaltenen Ergebnissen in Einklang gebracht werden müssen. Es ist bekannt, daß die oxydative Wirkung

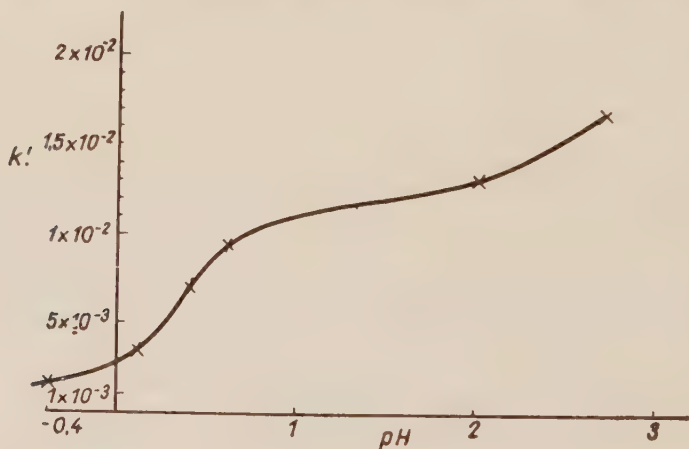


Abb. 1. Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in Abhängigkeit vom pH Wert

der CAROSCHEN Säure mit steigender Säurekonzentration zunimmt. Sie wird ja deshalb sehr gerne als energisches Oxydationsmittel verwendet. Dieses charakteristische Verhalten kann mit den Werten der Tabelle III bzw. der Abb. 1 nicht auf den gleichen Nenner gebracht werden. Die eigentümliche Änderung der Geschwindigkeitskonstante mit dem Säuregrad kann daher nur mit dem chemischen Verhalten der auf verschiedenen Oxydationsstufen befindlichen Manganionen erklärt werden.

* Negativer Logarithmus der H_2SO_4 -Normalität.

Wir erwähnten bereits, daß nach Ansicht von SEM zwischen den Mangan(II), (III) und (IV)-Ionen ein Gleichgewicht besteht, das stark von der Schwefelsäurekonzentration abhängt. Die oben erwähnte Reaktionshemmung kann mit Hilfe dieses Gleichgewichtes erklärt werden. Aus diesem Grunde stellten wir laut Vorschrift eine Mangan(IV)-Sulfatlösung her [67], versetzten diese mit je gleichen Mengen Mn(II)-Sulfats bei verschiedenen Schwefelsäurekonzentrationen und bestimmten die Absorptionsspektren der so gewonnenen Lösungen am Pulfrich-Photometer (siehe Abb. 2). Wir wollten auf diese Weise fest-

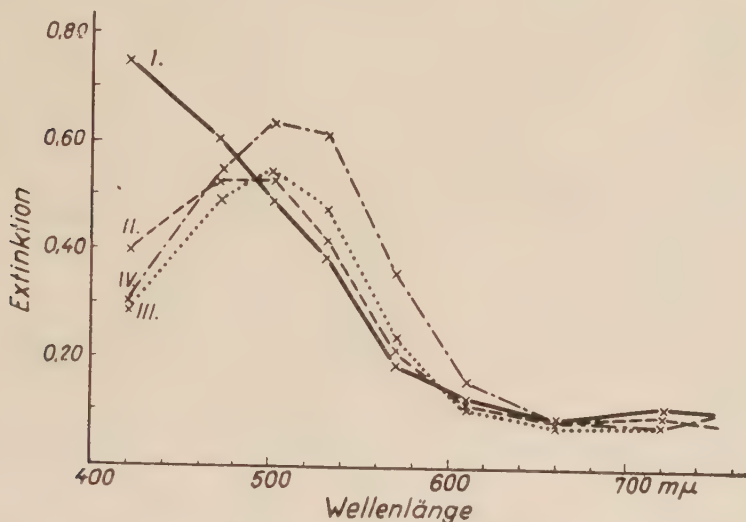


Abb. 2. Einfluß der Schwefelsäurekonzentration auf das Absorptionsspektrum eines Mn(II), Mn(III) und Mn(IV) enthaltenden Systems

- I. Mn(IV) in 20%iger H₂SO₄
- II. Mn(IV) + Mn(II) in 10%iger H₂SO₄
- III. Mn(IV) + Mn(II) in 20%iger H₂SO₄
- IV. Mn(IV) + Mn(II) in 50%iger H₂SO₄

stellen, ob und in welche Richtung sich das Mangangleichgewicht durch systematische Änderung der Schwefelsäurekonzentration verschiebt. Aus Abb. 2 ersieht man, daß der Einfluß der Säurekonzentration beträchtlich ist, und daß das Gleichgewicht mit steigendem Säuregrad zugunsten des Mn(III) verschoben wird. Es ändert sich mit abnehmender Schwefelsäurekonzentration in Richtung Mn(IV), welches bei geringerem Säuregehalt nach einiger Zeit ein Mn(IV)-Sol liefert und später als unlösliches Mangandioxyd ausfällt. Eine Mn(IV)-Sulfatlösung in 50%iger Schwefelsäure verliert ihre braune Farbe nach Zufügen von Mn(II)-Ionen. Die Lösung nimmt eine kirschrote Farbe an, die sich beim Steigern des Schwefelsäuregehaltes nach violett hin verschiebt.

Die Stabilität der Mn(III)- und Mn(IV)-Ionen unterliegt im Bereiche der von uns angewandten Säurekonzentrationen großen Änderungen und erklärt

den Ablauf der in Abb. 1 dargestellten Kurve. Die Stabilität des Mn(II)-Ions nimmt mit sinkender Schwefelsäurekonzentration derart ab, daß deren Bildung, in unserem Falle deren intermediäre Bildung, unwahrscheinlich wird. Die primäre Reaktion zwischen dem Mn(II)-Ion und der CAROSchen Säure verläuft mit größerer Geschwindigkeit bei Säurekonzentrationen, in denen die Stabilität des Mn(IV) bzw. deren Bildungsmöglichkeit in Anwesenheit von Mn(II)-Ionen erhöht wird. Es wäre interessant zu untersuchen, ob überhaupt eine Reaktion zwischen Mn(II) und CAROScher Säure bei Säurekonzentrationen auftritt, bei denen bloß Mn(III)-Ionen vorhanden sind, d. h. die Stabilität des Mn(IV) verschwindend klein ist. Experimentell kann diese Möglichkeit nicht geklärt werden, da die CAROSche Säure mit wachsender Schwefelsäurekonzentration (bis 60% H_2SO_4) und steigender Temperatur zu H_2O_2 zersetzt wird [6].

Zusammenfassend: die Ergebnisse unserer kinetischen Untersuchungen, wonach die $\text{Mn(II)} + \text{H}_2\text{SO}_5$ Reaktion eine bimolekulare ist, werden im Lichte des SEMSchen Gleichgewichtes verständlich. Ein Molekül CAROSche Säure reagiert unter Aufnahme zweier Elektronen mit einem Mn(II)-Ion und oxydiert dieses in einer Stufe zu Mn(IV). Die Reaktionsgeschwindigkeit ist aus diesem Grunde stark säureabhängig. Die intermediäre Bildung des Mn(III) ist ausgeschlossen. Die Angaben der Tab. III unterstreichen die Richtigkeit dieser Überlegungen.

Die Ergebnisse unserer energetischen Messungen bzw. Berechnungen sind in Tabelle IV zusammengestellt. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeits-

Tabelle IV

Geschwindigkeitskonstante in Abhängigkeit von der Temperatur

$$(\text{Mn}^{2+}) = 9,95 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l, pH} = 0,4$$

Temperatur °C	Geschw.Konstante k' (min^{-1})	Aktionskonstante	Aktivierungsenergie, kcal.
49,50	$3,42 \cdot 10^{-2}$	$3,02 \cdot 10^{10}$	17630
39,75	$1,50 \cdot 10^{-2}$		17646
16,30	$1,44 \cdot 10^{-3}$		17605

konstante von der Temperatur kann mit folgender Gleichung ausgedrückt werden:

$$\log k = 10,48 - \frac{17\,627}{2,303\,RT}$$

Unserer Meinung nach ist die Aktivierungsenergie zur Dehydratation des Mn(II)-Ions notwendig. Dies ist auch daraus ersichtlich, daß die Hydratationsenergie des Mn(II)-Ions in der Nähe dieses Wertes liegt.

Versuche, die wir bei einem Überschuß an CAROScher Säure durchführten, sollen nun getrennt beschrieben werden. Aus den Werten der Tabelle V geht hervor, daß sich in diesem Falle der Beginn der Reaktion in nichts von dem bisher gesagten unterscheidet, d. h. daß die Reaktion bis zum gänzlichen Ver-

Tabelle V

Reaktions- dauer in Minuten	Zur Messung von		
	$\text{H}_2\text{SO}_5 + \text{H}_2\text{O}_2$	H_2SO_5	H_2O_2
	verbrauchte 0,01n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung in ml		
0	9,47	7,16	2,31
6	8,69		
15	7,56		
20	7,01	5,91	1,10
31	5,93	5,38	0,55
40	5,15	4,98	0,17
50	4,84	4,84	0,00
66	4,82		
81	4,80		
90	4,67		
100	4,30		
110	3,70		
125	2,80		
135	2,24		

brauch des Wasserstoffperoxyds dem charakteristischen Molverhältnis 1:1 entsprechend abläuft. Nach etwa 50 Minuten ist sämtliches Wasserstoffperoxyd aufgebraucht. Anschließend sinkt der Gesamtoxydationswert der Reaktionsmischung nicht weiter, um nach etwa 30 Minuten erneut fallende Tendenz aufzuweisen. In Abb. 3 stellten wir die Änderung des Gesamtoxydationswertes in Abhängigkeit von der Zeit graphisch dar. Wir ersehen daraus, daß der Verlust an Oxydationsvermögen in zwei voneinander getrennten Stufen vor sich geht. Während in der ersten Stufe der Verlust an aktivem Sauerstoff aus der über das Mn(IV) miteinander gekoppelten Reaktion $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_5$ stammt, unterliegt in der zweiten Stufe nur die CAROSche Säure einer Zersetzung, welche aber im Gegenteil zur ersten unabhängig von der jeweiligen Peroxymonoschwefelsäurekonzentration abläuft. Die Reaktion ist vom Standpunkte der CAROSchen Säure aus gesehen nullter Ordnung. Diese Tatsache wird nur dann verständlich, wenn man annimmt, daß die CAROSche Säure nicht in homogener Phase, sondern an einer Phasengrenzfläche zersetzt wird, und die Geschwindigkeit der Diffusion größer ist als die der Zersetzungsreaktion.

Der eigentümliche Ablauf der in Abb. 3 dargestellten Kurve, die die zeitliche Änderung des aktiven Sauerstoffgehaltes veranschaulicht, kann folgendermaßen erklärt werden. Die Kurve verläuft erst exponential, anschließend konstant und zuletzt linear. Im ersten Teil geht die bereits besprochene Reaktion vor sich, die CAROSche Säure und das Wasserstoffperoxyd werden im Mol-

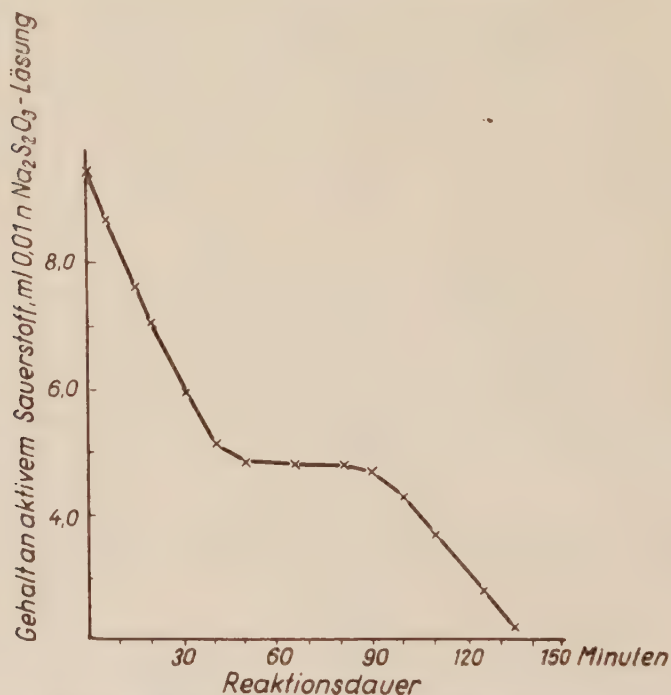


Abb. 3. Zeitliche Änderung des aktiven Sauerstoffgehaltes eines Systems $\text{H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{SO}_5$ (in Gegenwart von Mn(II) -Ionen), wenn die CAROSche Säure im Überschuß vorhanden ist.

verhältnis 1 : 1 zersetzt. Sobald alles H_2O_2 abgebaut ist, ändert sich der aktive Sauerstoffgehalt des Reaktionsgemisches nicht weiter. Die CAROSche Säure oxydiert das Mn(II) unterdessen weiter, das gebildete Mn(IV) -Sulfat wird hydrolysiert, die Lösung übersättigt sich und es beginnt die Bildung der Submikronen. Vom Zeitpunkte des Auftretens submikroskopischer Grenzflächen beginnt die Adsorption und die Zersetzung der CAROSchen Säure an diesen. Ähnlich dem Wasserstoffperoxyd, das an MnO_2 in nicht zu stark saurer Lösungen zu Sauerstoff und Wasser zersetzt wird, verläuft auch in diesem Falle der Abbau der CAROSchen Säure. Es ist aus der Literatur bekannt, daß die H_2O_2 -Zersetzung an MnO_2 eine Reaktion erster Ordnung darstellt. Die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds verläuft mit größerer Geschwindigkeit als seine Beförderung bzw. seine Diffusion zur Oberfläche. Demgegenüber haben wir es mit entgegengesetzten Verhältnissen im Falle der CAROSchen Säure zu tun. Die

Zersetzung verläuft langsamer als die Diffusion, die Reaktion wird aus diesem Grunde eine solche nullter Ordnung. Wahrscheinlich besteht in beiden Fällen ein Zusammenhang zwischen der an der MnO_2 -Oberfläche sich bildendem Hydrogenionkonzentration und der Säure-Basen Dissoziationskonstante der reagierenden Stoffe. Wir wollen uns im Rahmen dieser Abhandlung mit diesem Problem nicht beschäftigen.

Der Zustand, in dem sich unser Reaktionsgemisch nach Zersetzung des gesamten Wasserstoffperoxyds befindet, kann noch eingehender beschrieben werden, wenn die aktuelle Mn(IV) -Menge bestimmt wird. Zu diesem Zwecke ließen wir die dem Reaktionsgemisch entnommene Probe in eine eisgekühlte, schwach saure Wasserstoffperoxydlösung bekannten Titors fließen und bestimmten die H_2O_2 Abnahme. Letztere mißt das im Reaktionsgemisch bzw. in der Probe anwesende Mn(IV) . Die Ergebnisse dieser Messungen zeigten, daß sich die Mn(IV) -Menge im Laufe der Zersetzung der CAROSchen Säure kaum ändert, was damit erklärt werden kann, daß die Reaktion zwischen CAROScher Säure und Mn(II) -Ion zum Gleichgewicht führen kann. Eine etwa 5 ml 0,01n aktiven Sauerstoff aufweisende Probe enthielt ungefähr 0,20 ml 0,01n Mn(IV) . Unter den gegebenen Umständen (30° , $\text{pH} = 0,4$ ($\text{Mn}^{2+} = 9,95 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$) war erst nach etwa 110 Minuten eine gut bemerkbare bräunlich Färbung zu sehen, da die Koagulation des Mn(IV) -Sols zuzunehmen begann.

Die bisher ausgeführten Untersuchungen ermöglichen es uns einige bekannte Mn-Reaktionen nun näher zu studieren. Wir denken in erster Linie an die bereits erwähnte Titrationsmethode von RIUS und ZULUETA, an das Verfahren der Bestimmung kleiner Manganmengen in Form von Permanganat, an das SKRABALSche Reaktionsschema der Permanganatoxydation, usw.

Unsere Untersuchungen ergaben eindeutig, daß die CAROSche Säure in einer Stufe 2 Elektronen des Mn(II) -Ions aufnimmt und so letzteres zum Mn(IV) oxydiert. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit der Stabilität des Mn(III) stark ab, weil sich aus der CAROSchen Säure unter Aufnahme eines Elektrons keine intermediäre Form bildet.

ZUSAMMENFASSUNG

Verfasser untersuchten die sich einerseits zwischen der CAROSchen Säure und Mangan(II)-Ionen, andererseits zwischen dem bei der ersten Reaktion entstehenden Produkt und Wasserstoffperoxyd abspielende Reaktion. Es wurde bestätigt, daß die CAROSche Säure die Mangan(II)-Ionen nur in einem solchen Medium oxydieren kann, in welchem die Mangan(IV)-Ionen stabil sind. Nach SEM entsteht zwischen den Mangan(II)-, Mangan(III)- und Mangan(IV)-Ionen ein von der Konzentration der Schwefelsäure abhängiges Gleichgewicht. Verfasser fanden jedoch, daß der zwischen der CAROSchen Säure und den Mangan(II)-Ionen verlaufende Prozeß sich im Interwall der Schwefelsäurekonzentration, bei welchem das Gleichgewicht nach der Bildung von Mangan(III)-Ionen verschoben wird, wesentlich verlangsamt. Verfasser folgern aus ihren Versuchen, daß in dieser Redoxreaktion eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit nur dann erreicht werden kann, wenn die Größe der Änderung der Elektronenzahl bei der reduzierenden und bei der oxydierenden Komponente einander gleich ist.

LITERATUR

1. E. SCHULEK, E. PUNGOR und J. TROMPLER: Acta Chim. Hung. **4**, 393 (1954).
2. E. SCHULEK, J. TROMPLER und E. PUNGOR: Acta Chim. Hung. **4**, 405 (1954).
3. E. PUNGOR, E. SCHULEK und J. TROMPLER: Acta Chim. Hung. **4**, 411 (1954).
4. E. PUNGOR, E. SCHULEK und J. TROMPLER: Acta Chim. Hung. **4**, 417 (1954).
5. E. PUNGOR, E. SCHULEK und J. TROMPLER: Acta Chim. Hung. **4**, 423 (1954).
6. E. SCHULEK, E. PUNGOR und J. TROMPLER: Acta Chim. Hung. **4**, 429 (1954).
7. E. SCHULEK, E. PUNGOR und J. TROMPLER: Acta Chim. Hung. **4**, 445 (1954).
8. E. PUNGOR, J. TROMPLER, Zs. HORVÁTH und E. SCHULEK: Acta Chim. Hung. (im Druck).
9. MAQUENNE: C. R. **94**, 795 (1882).
10. VOLHARD: Ann. **198**, 356 (1879).
11. GMELIN—KRAUT's Handbuch der Anorg. Chem. 1908. III. Abt. 2. 247.
12. P. WACK: Zb. 1909, I. 414.
13. E. MÜLLER und P. KOPPE: Z. anorg. Ch. **68**, 160 (1891).
14. W. JAECHKE und J. MEYER: Z. Phys. Ch. **83**, 281.
15. J. MEYER: Zb. **1913**, II. 224.
16. G. ALMKWIST: Zb. **1918**, II. 1020.
17. J. HOLLUTA und N. WEISER: Z. Phys. Ch. **101**, 34 (1899).
18. W. PRANDTL: Ber. **49**, 1613 (1916).
19. F. FICHTER und E. BRUNNER: Journ. Chem. Soc. **1928**, 1862.
20. AL. YAKINOACH: Zb. **1930**, II. 1354.
21. A. R. J. P. UBBELOHDE: Journ. Chem. Soc. **1935**, 1605.
22. M. J. POLISSAR: Zb. **1936**, II. 2665.
23. O. M. LIDWELL und R. P. BELL: Journ. Chem. Soc. **1935**, 1303.
24. L. J. KASCHTANOV und OLESCHTSCHUK: Zb. **1938**, II. 3053.
25. L. DOMAGK: Zb. **1939**, II. 3257.
Zb. **1939**, I. 3699.
26. S. W. GORBATSCHEF und J. J. SCHPITALSKI: Zb. **1941**, I. 3194.
27. K. BACZKÓ und E. SCHRÖER: Z. Elektrochem. und angew. phys. Ch. **47**, 801 (1941).
28. H. H. MILLER und L. B. ROGERS: Science **109**, 61 (1949).
29. J. B. MARTINEZ und B. R. RIOS: Anales real soc. espan. Fiz. y quim. **45 B**, 367 (1949).
30. DELFINA GHIRON LEVI: Gazz. chim. ital. **79**, 630 (1949).
31. E. ABEL: Helv. Chim. Acta **33**, 785 (1950).
32. F. R. DUKE: J. phys. chem. **56**, 882 (1952).
33. A. W. DAVIDSON und J. KLEINBERG: Journ. phys. Chem. **57**, 571 (1953).
34. KEN SAITO és NORIKO SATO: Journ. soc. Japan. **55**, 59 (1952).
35. M. SEM: Z. Elektrochem. **21**, 426 (1917).
36. M. SEM: Z. Elektrochem. **23**, 98 (1919).
37. K. J. VETTER und G. MANECKE: Z. phys. Chem. **195**, 270, 337 (1950).
38. J. MEYER: Z. Elektrochem. **22**, 201.
39. J. MEYER und R. NERLICH: Zb. **1921**, III. 932.
40. J. MEYER und W. SCHRAMM: Zb. **1922**, III. 1036.
41. J. MEYER und W. GULBINS: Zb. **1926**, II. 1253.
42. J. MEYER und R. KANTERS: Zb. **1930**, II. 221.
43. G. GRUBE und K. HUBERICH: Z. Elektrochem. **29**, 8 (1925).
44. G. GRUBE und M. STAESCHE: Z. Elektrochem. **31**, 362 (1927).
45. L. PISSARSHIEWSKI und W. ROITER: Zb. **1926**, II. 2382.
46. M. J. POLISSAR: Zb. **1936**, II. 2494.
47. B. PULLMAN und M. HAISSINSKY: J. phys. radium **8**, 36 (1947).
48. N. R. DHAR und NAUD KISHORE: Proc. Nat. Akad. Sci. India **19 A**, 89 (1950).
49. J. MOOI und P. W. SELWOOD: J. Amer. Chem. Soc. **74**, 1750 (1952).
50. K. SCHRÖDER: Zb. **1910**, II. 790.
51. J. H. WALTON, D. WITT und O. JONES: J. Amer. Chem. Soc. **38**, 1956 (1916).
52. J. CLARENS: Bull. Soc. Chim. de France (4) **35**, 1198.
53. A. PERRET und A. N. KRAWCZYNSKI: Zb. **1932**, II. 3919.
54. P. MARANGONI: Zb. **1935**, I. 113.
55. L. SZEBELLÉDY und W. MADIS: Z. anal. Chem. **109**, 391 (1937).
56. M. K. GRODSOWSKI: Zb. **1937**, I. 3446.
57. L. J. KASCHTANOV: Zb. **1937**, II. 922.
58. A. O. DEKKER, H. A. LÉVY und D. M. YOST: Journ. Amer. Chem. Soc. **59**, 2129 (1937).
59. L. SZEBELLÉDY und M. BÁRTFAI: Pharm. **17**, 186 (1937).
60. J. J. DENISSOV: Zb. **1940**, (II) 3673.

61. H. TRAUBE: Journ. Amer. Chem. Soc. **69**, 1418 (1947).
62. J. P. WATSON: Analyst **76**, 177 (1951).
63. M. BOBTELSKY und A. GLASNER: Journ. Chem. Soc. **1948**, 1376.
64. K. WIESNER: Chem. Listy **38**, 91 (1944).
65. A. SANCHES CABELLO und H. SANZ GARZIA: Anales Real Soc. espan. fiz. y quim. **48 B**, 281 (1952).
66. A. SANCHES CABELLO: Anales Real Soc. espan. fiz. y quim. **48 B**, 47 (1952).
67. H. REMY: Lehrbuch der anorg. Chem. II. Bd. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. Leipzig) 1932. S. 159.

INVESTIGATION OF REDOX REACTIONS BY KINETICAL METHODS, I.

The behaviour of the system hydrogen peroxide—peroxy monosulphuric acid
against manganese(II) ions

E. PUNGOR and J. TROMPLER

(Institute of Inorganic and Analytical Chemistry of the L. Eötvös University, Budapest)

Received November 5, 1955

Summary

The reaction between CARO's acid and manganese(II) ions on one hand, and that between the product of the former reaction and hydrogen peroxide on the other hand, were studied by the authors. It was found that CARO's acid is capable of oxidizing manganese(II) ions only in a medium where manganese(IV) ions are stable. According to SEM, an equilibrium depending on the concentration of sulphuric acid takes place between manganese(II), manganese(III) and manganese(IV) ions. The authors observed, in turn, that the process between CARO's acid and manganese(II) ions slows down in the interval of concentration of sulphuric acid, where the equilibrium shifts in favour of the formation of manganese(III) ions. The consequence of the experiments by the authors is that in this redox reaction the rate of reaction attains high values only in that case when the order of magnitude of change in electron numbers are identical, both at the reducing, and at the oxidizing components.

ИЗУЧЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ КИНЕТИЧЕСКИМ ПУТЕМ, I.

Поведение системы перекись водорода — моноперсерная кислота
относительно ионов марганца(II)

Э. ПУНГОР и Й. ТРОМПЛЕР

(Институт неорганической и аналитической химии Университета им. Л. Этвеша, г. Будапешт.)

Поступило 5 ноября 1955 г.

Резюме

Авторы изучали реакцию, происходящую между кислотой Каро и ионом марганца (II), а также реакцию образовавшегося продукта с перекисью водорода. Установили, что кислота Каро способна окислять ион марганца (II) только в среде, в которой марганец (IV) является стабильным. Согласно Сем-у, между марганцем (II), марганцем (III) и марганцем (IV) устанавливается равновесие в зависимости от концентрации серной кислоты. Авторы обнаружили, что в пределах концентрации серной кислоты, при которой равновесие сдвигается в сторону образования марганца (III), процесс происходящий между кислотой Каро и ионом марганца (II) замедляется. Из проведенных исследований сделали вывод, что в этом окислительно-восстановительном процессе реакция достигает большой скорости только в случае, если величина изменения числа электронов одинаковая как у восстанавливающего, так и у окисляющего компонентов.

Doz. Dr. Ernő PUNGOR	} Budapest VIII., Múzeum körút 4/b.
Jenő TROMPLER	

BEITRÄGE ZUR ANALYSE DER PEROXY- VERBINDUNGEN, III.

CERIMETRISCHE BESTIMMUNG DES WASSERSTOFFPEROXYDS, DER PEROXYSCHWEFELSÄURE (CAROSCHE SÄURE) UND DER PEROXYDISCHWEFELSÄURE NEBENEINANDER

L. J. CSÁNYI und F. SOLYMOSI

(Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Szeged)

Eingegangen am 26. November 1955*

In den vorangehenden Versuchen [1] wurden die Ursachen der Meßfehler, die bei Messungen des Wasserstoffperoxyds in Anwesenheit von Peroxysäuren mittels oxydierender Meßlösungen entstehen sowie die das Maß der diesen Fehler beeinflussenden Umstände geklärt. Im Besitze dieser Ergebnisse waren wir imstande die Möglichkeiten der Ausarbeitung eines geeigneten analytischen Verfahrens zu überlegen.

Unter den, an ein entsprechenderes analytisches Verfahren gestellten Anforderungen sind Genauigkeit und Reproduzierbarkeit die wichtigsten. Dementsprechend ist eine solche Methode zu entwickeln, in der Induktionsfehler nicht auftreten, und Reaktionen zwischen CAROScher Säure und Meßlösung nicht erfolgen können. Diesen Anforderungen trachteten wir durch folgenden Analysengang gerecht zu werden.

Mit Hilfe einer gemessenen Menge Reduktionsmittels wird der reaktionsfähigste Stoff, die Peroxyschwefelsäure in der zu untersuchenden Lösung selektiv entfernt, und danach das Wasserstoffperoxyd in der gleichen Probe bestimmt. Nach Abmessung des Wasserstoffperoxyds wird die Menge der Peroxysäure durch Zurückmessung des Überschusses des zugefügten Reduzierungsmittels bekannt, darauf wird die in der Lösung zurückgebliebene Peroxydischwefelsäure gemessen.

Im Interesse des angeführten Verfahrens ist es daher notwendig, ein Reduzierungsmittel zu finden, welches das Entfernen der Peroxyschwefelsäure neben dem Wasserstoffperoxyd und der Peroxyschwefelsäure ermöglicht. In einem solchen Falle fällt selbstverständlich schon eine der Quellen des Induktionsfehlers — die Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Peroxyschwefelsäure — von vornherein weg, weiter bestehen bleibt aber als die andere Fehlermöglichkeit die zwischen Wasserstoffperoxyd und Peroxydischwefelsäure einsetzende Induktionsreaktion. Da unter diesen drei Verbindungen die Peroxydischwefelsäure am wenigsten reaktionsfähig ist, konnte auf deren leichtes Entfernen kaum gehofft werden, zugleich bestand auch für eine unschwierige

* Vorgelegt von L. ERDEY am 24. Mai 1957.

Beseitigung des Wasserstoffperoxyds kaum eine Möglichkeit. So wurden die Versuche in einer Richtung weitergeführt, in welcher getrachtet wurde den auftretenden Induktionsfehler durch die Verhinderung der Induktionsreaktion zu eliminieren. Zur selektiven Reduktion der Peroxyschwefelsäure sowie zur Verhinderung der noch vorhandenen Induktionsreaktion wurde als geeignetes Reduzierungsmittel die arsenige Säure und als Meßlösung das Cer(IV)sulfat für entsprechend gefunden. Mittels arseniger Säure ist die Peroxyschwefelsäure leicht zu beseitigen, ohne daß sich eine bemerkbare Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd bzw. Peroxydischwefelsäure und der arsenigen Säure im Laufe der Analyse abspielen würde. Die Messungsdaten ergaben, daß sich mit Hilfe der arsenigen Säure nicht nur die selektive Reduktion der Peroxyschwefelsäure verwirklichen läßt, sondern daß die Anwesenheit der arsenigen Säure neben der Peroxydischwefelsäure auch ein genaues Messen des Wasserstoffperoxyds ermöglicht.

Die Eignung der arsenigen Säure wurde auf die unten angeführte Weise untersucht.

a) Reduktion zwischen Wasserstoffperoxyd und arseniger Säure

In alkalischer Lösung verläuft die Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und arseniger Säure überaus schnell, in Anwesenheit von Säuren erfährt aber die Geschwindigkeit eine beträchtliche Abnahme. Bezüglich der Geschwindigkeit bzw. des Grades der Reaktion wurde festgestellt, daß innerhalb einer Frist von 3 Minuten zwischen den zwei Stoffen praktisch keine Reaktion zustande kommt. Die Geschwindigkeit der Reaktion nimmt mit der Zunahme der Säurekonzentration schwach zu, weshalb der Säuregehalt der Lösung 1–2n Schwefelsäure nicht überschreiten darf. Tabelle I veranschaulicht einige Ergebnisse.

Tabelle I

Einwaage 0,1n H_2O_2 ml	Einwaage 0,1n As_2O_3 ml	Gefunden 0,1n H_2O_2 ml	Gefunden 0,1n As_2O_3 ml	Zeit Min.
10,96	13,00	10,96	13,00	3
10,96	13,00	10,94	12,97	5
10,96	13,00	10,89	12,92	8
10,96	13,00	10,78	12,82	10
10,96	13,00	10,15	12,20	25

die das vorhin Behauptete beweisen, nämlich daß das Wasserstoffperoxyd mit der arsenigen Säure in einem geeigneten Medium innerhalb einiger Minuten nicht in Reaktion tritt. Das Titrieren des Wasserstoffperoxyds geschah mit

einer Meßlösung von Cer(IV)sulfat. Wie bekannt, tritt das Cer(IV)sulfat mit der arsenigen Säure nur dann in Reaktion, wenn für einen geeigneten Katalysator gesorgt ist. Ein sehr wirkungsvoller Katalysator für die Reaktion ist die Osmiumsäure und das Jodomonochlorid, in deren Anwesenheit die Arsenitionen mit Cer(IV)sulfat sich überaus schnell titrieren lassen. Dem Gesagten nach können also das Wasserstoffperoxyd und die arsenige Säure mit Hilfe einer Cer(IV)sulfat Meßlösung nebeneinander selektiv bestimmt werden.

Mit Osmiumsäure als Katalysator wird nicht nur die Reaktion zwischen arseniger Säure und Cer(IV)sulfat beschleunigt, sondern auch die Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und arseniger Säure nimmt einen augenblicklichen Verlauf. Wird daher eine wasserstoffperoxydhaltige Lösung mit arseniger Säure versetzt und der Lösung ein Tropfen 0,01n Osmiumsäure-Lösung hinzugefügt, so kann das Wasserstoffperoxyd mit Cer(IV)sulfat schon nicht mehr titriert werden, da das Wasserstoffperoxyd durch die arsenige Säure reduziert worden ist. Wird dagegen der Überschuß der arsenigen Säure mittels Cer(IV)sulfat abgemessen, so kann die Menge des Wasserstoffperoxyds auf diesem indirekten Wege genau bestimmt werden. Dies wird durch die Daten der Tabelle II bewiesen.

Tabelle II

Einwaage H_2O_2 mg	Gefunden H_2O_2 mg	Differenz %
16,23	16,24	+ 0,1
16,23	16,23	0,0
32,46	32,48	+ 0,1
32,46	32,44	— 0,1
8,11	8,09	— 0,3
8,11	8,10	— 0,1

Die indirekte Bestimmung des Wasserstoffperoxyds in Anwesenheit von arseniger Säure kommt nur dort in Betracht, wo eine direkte Messung nicht möglich oder mit großem Fehler verbunden ist.

b) Die Reaktion zwischen arseniger Säure und Peroxydischwefelsäure

Es erhebt sich nun die Frage nach der Genauigkeit der Bestimmung mit arseniger Säure, wenn Peroxydischwefelsäure anwesend ist. Da sich die Peroxydischwefelsäure den meisten Reduktionsmitteln gegenüber als ziemlich resistent erweist, war ein schneller Ablauf der Reaktion zwischen arseniger Säure und Peroxydisulfat bei Zimmertemperatur nicht zu befürchten. Unseren

Erwartungen gemäß konnte die arsenige Säure in Anwesenheit von Peroxydisulfat in einem schwefelsaurem Medium von 1—2n mit Hilfe von Cer(IV)-sulfat fehlerlos gemessen werden, d. h. die Reaktion zwischen arseniger Säure und Peroxydisulfat wird nicht einmal durch die Osmiumsäure beschleunigt (Vgl. Tab. III).

Tabelle III

Einwaage	Gefunden	Vorhanden 0,1n $K_2S_2O_8$ ml	Differenz	
			ml	%
0,1n As_2O_3 ml				
5,07	5,06	1,0	— 0,01	— 0,2
5,07	5,07	10,0	0,0	0,0
5,07	5,06	20,0	— 0,01	— 0,1
10,14	10,12	1,0	— 0,02	— 0,1
10,14	10,14	10,0	0,0	0,0
10,14	10,14	20,0	0,0	0,0
20,28	20,25	1,0	— 0,03	— 0,15
20,28	20,26	10,0	— 0,02	— 0,1
20,28	20,26	20,0	— 0,02	— 0,1

Werden die Versuchsbedingungen abgeändert, so ergibt sich eine Möglichkeit zum Ablauf einer Reaktion zwischen arseniger Säure und Peroxydisulfat [2]. Wird die das Peroxydisulfat enthaltende Lösung stärker angesäuert (2—3n Schwefelsäure) und erwärmt, so erweist sich die Reduktion der arsenigen Säure als befriedigend schnell und wird, 6—8 Minuten lang gekocht, quantitativ. Die Reaktion zwischen arseniger Säure und Peroxydisulfat versuchten wir mit Silbernitrat zu beschleunigen. Es wurde aber gefunden, daß dieses die Geschwindigkeit praktisch nicht ändert. Wir haben deshalb im weiteren von der Anwendung der Silberionen Abstand genommen.

Die Oxydationsfähigkeit der arsenigen Säure an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur ist längst bekannt, durch Erwärmen kann diese Luftoxydation ein bedeutendes Maß erreichen. Es ist deshalb notwendig, daß der Luftsauerstoff bei der Reduktion des Peroxydisulfats mit arseniger Säure von dem Reaktionsgemisch ferngehalten werde. Dies ist leicht zu verwirklichen, wenn die Reduktion in einem enghalsigen Erlenmeyer-Kolben durchgeführt wird, vor dem Erwärmen einige Marmorstückchen oder grobkörniges Kaliumhydrogenkarbonat in die Lösung gegeben werden und der Hals des Kolbens mit einem Uhrglas bedeckt wird. Unter solchen Vorsichtsmaßnahmen kann die Luftoxydation der arsenigen Säure vermieden und die Bestimmung der Peroxydischwefelsäure genau durchgeführt werden. Diesbezüglich erhält Tab. IV einige beweisbringende Angaben.

Tabelle IV

Einwaage	Gefunden	Differenz %
$K_2S_2O_8$ mg		
135,20	135,01	— 0,14
135,20	135,16	— 0,03
135,20	135,16	— 0,03
135,20	134,05	— 0,11
67,60	67,58	— 0,03
67,60	67,61	+ 0,01
67,60	67,57	— 0,04
13,52	13,49	— 0,20
13,52	13,50	— 0,15
13,52	13,51	— 0,07
6,76	6,77	+ 0,15
6,76	6,76	0,0
6,76	6,76	0,0

c) Die Reaktion zwischen Peroxyschwefelsäure und arseniger Säure

Die Reduktion der Peroxyschwefelsäure durch arsenige Säure wurde zuerst von GLEU [2] angewendet. Er ließ die zwei Stoffe nicht direkt miteinander reagieren, sondern streute Kaliumbromid in die Lösung, aus welcher die Peroxyschwefelsäure Brom freisetzte und die arsenige Säure mit dem Brom in Reaktion trat. MÜLLER und HOLDER [3] versuchten die Arsenitreduktion zur potentiometrischen Bestimmung der Peroxyschwefelsäure zu verwerten, fanden aber, daß die Reaktion in saurem Medium langsam verläuft, am Endpunkt der Reaktion kein scharfer Sprung beobachtet werden kann und wenn in der Lösung auch Wasserstoffperoxyd anwesend ist, entsteht überhaupt keine Potentialänderung. Zur Beschleunigung der Reduktion sowie zur Beseitigung der störenden Einflüsse des Wasserstoffperoxyds haben sie die potentiometrische Bestimmung in bikarbonatalkalischem Medium durchgeführt. So kann die Messung schnell und genau durchgeführt werden.

Orientierungsversuche erwiesen einen augenblicklichen Ablauf der Reaktion auch in schwefelsaurem Medium. Dies beweisen die Angaben der Tabelle V.

Die Peroxyschwefelsäure kann mittels arseniger Säure derart bestimmt werden, daß man eine bekannte Menge arseniger Säure der sauren Lösung hinzufügt und den Überschuß mit Cer(IV)sulfat in Anwesenheit von Osmiumsäure zurückmißt.

Der Umstand, daß durch das Reagieren der Peroxyschwefelsäure mit der arsenigen Säure binnen wenigen Sekunden quantitative Ergebnisse erhalten

Tabelle V

Einwaage	Gefunden	Differenz
H_2SO_4 mg		‰
104,50	104,48	0,0
74,80	74,74	— 0,1
48,02	47,94	— 0,2
32,10	32,15	+ 0,1
12,23	12,20	— 0,2
12,23	12,22	— 0,1

wurden, widerspricht den Ergebnissen der Versuche von MÜLLER und HOLDER, die die Reaktion in saurem Medium für langsam befunden haben. Dies brachte uns auf den Gedanken, daß nämlich die Reduktion der arsenigen Säure auch hier durch die Osmiumsäure beschleunigt worden war. Wir hielten es daher für notwendig, diesem Problem weiter nachzugehen. Die Lösung des Problems schien eine einfache zu sein, mußte doch nur die überschüssige arsenige Säure bei Abwesenheit von Osmiumsäure zurückgemessen werden. Die praktische Lösung wurde jedoch durch den Umstand erschwert, daß die Messung der arsenigen Säure mittels einer anderen Meßlösung ziemlich langsam ist. Werden jedoch zum Titrieren andere katalysierende Ionen hinzugefügt, so besteht die Gefahr, daß diese auch die Reaktion zwischen Peroxyschwefelsäure und arseniger Säure beschleunigen. So ist hier z. B. die jodometrische Bestimmung der arsenigen Säure nicht zweckentsprechend, da Kaliumjodid entstehen würde, welches auf die Peroxyschwefelsäure-Reduktion beschleunigend wirkt. Aus ähnlichen Gründen ist auch die bromometrische Messung infolge der beschleunigenden Wirkung der Bromid-Ionen nicht geeignet. Die permanganometrische Bestimmung des Arsenits wiederum ist ungünstig, weil der Endpunkt infolge des Entstehens des farbigen Mangan(III)-Komplexes schwer wahrzunehmen ist. Da die Reaktion zwischen der arsenigen Säure und der CAROSchen Säure durch die Mangan(II)-Ionen vermutlich nicht beschleunigt wird, haben wir uns trotz der erwähnten Schwierigkeit für die Anwendung des Kaliumpermanganats entschlossen. Die schwierige Wahrnehmbarkeit des Endpunktes versuchten wir zu überbrücken, indem wir das Arsenit mit Kaliumpermanganat etwas übertitrierten und beim Erscheinen der grünlichen Färbung einige Tropfen Wasserstoffperoxyd zusetzten, worauf die grünliche Farbe verschwand. Dann entfernten wir durch Titrieren das überschüssige Wasserstoffperoxyd. Mit der so gewonnenen, noch immer farblosen Lösung wurden einige qualitative Versuche ausgeführt. Streuten wir Kaliumbromid in die Lösung, so erfolgte eine gut wahrnehmbare Freisetzung des Broms. Dies kam offenbar zustande, weil die Reaktion zwischen CAROScher Säure und arseniger Säure in Abwesenheit von Osmiumsäure innerhalb weniger Sekunden quantitativ

nicht vor sich gehen konnte. Da wir uns über das Maß der Reaktion zu orientieren wünschten, haben wir die nahezu quantitativen Messungen auf folgende Weise durchgeführt: wir brachten eine abgemessene Menge von Peroxy-schwefelsäure mit arseniger Säure zusammen und maßen nach Ablauf einer entsprechenden Frist den Überschuß der arsenigen Säure auf die schon angeführte Weise mittels Kaliumpermanganat zurück. Sodann wurde die Lösung neuerdings mit Arsenit versetzt und die Bestimmung des Überschusses der arsenigen Säure schon mit Cer(IV)sulfat — bei Anwesenheit von Osmiumsäure — vorgenommen. In diesem Falle ließ sich offenbar die noch nicht wegreagierte Carosche Säure quantitativ reduzieren. Die Ergebnisse sind in Tabelle VI dargestellt.

Tabelle VI

Einwaage	Reduzierte	ΔH_2SO_5 %	Zeit Min.
H_2SO_5 mg			
50,00	44,00	88,00	3
50,00	44,80	89,60	5
50,00	46,10	92,20	10
50,00	47,50	95,00	20

Den Angaben gemäß hat die CAROSCHE Säure in Berührung mit der arsenigen Säure in einigen Sekunden zu 90% reagiert. Die Reaktion wird aber infolge der kleinen Menge der anwesenden CAROSCHEN Säure verlangsamt und erst nach längerer Zeit vollendet. Dies bedeutet aber vom Gesichtspunkte des Entfernens der Peroxyschwefelsäure aus keine Schwierigkeit, da die Entfernung der Hauptmenge der CAROSCHEN Säure zum Aufheben des induzierten Fehlers vollkommen hinreichend ist.

d) Die Wirkung der arsenigen Säure auf die induzierte Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Peroxydisulfat

Wie schon erwähnt, wurde mit Hilfe der arsenigen Säure durch Ausfall einer Reaktion nur eine Fehlerquelle beseitigt, die andere, nämlich die Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Peroxydischwefelsäure, blieb auch weiterhin bestehen. Darum leiteten wir unsere Messungen in eine Richtung, die uns die Feststellung ermöglichen sollte, wie genau die Messung von Wasserstoffperoxyd bei Anwesenheit von Peroxydischwefelsäure ist, falls die Lösung auch arsenige Säure enthält. Diesbezügliche Untersuchungen führten zu interessanten Ergebnissen. Wie aus Tabelle VII ersichtlich, hat sich der Wasserstoffperoxyd-Fehler bei Anwesenheit einer kleinen Menge arseniger Säure auch schon verringert und zugleich ist auch der Peroxydischwefelsäure-Fehler verschwunden.

Hingegen fehlte aber ein Teil der arsenigen Säure, d. h. es hat den Anschein, als ob sich die, bei beiden Stoffen entstandenen Fehler infolge der induzierten Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Peroxydischwefelsäure im Fehler der arsenigen Säure summieren würden. Daß also die Menge des Wasserstoffperoxyds und des Peroxydisulfats in Gegenwart von arseniger Säure fehlerfrei bestimmt werden kann, die Menge der arsenigen Säure aber während der Messung wesentlich abnimmt, bedeutete ein neues Problem.

Tabelle VII

Einwaage	Gefunden	$\Delta \text{H}_2\text{O}_2$ ml	Einwaage	Gefunden	$\Delta \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ml	Einwaage	Gefunden	$\Delta \text{As}_2\text{O}_3$ ml
0,1n H_2O_2 ml			0,1n $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ml			0,1n As_2O_3 ml		
7,97	7,94	— 0,03	14,92	15,00	— 0,08	22,90	22,70	— 0,2
7,97	7,95	— 0,02	14,92	15,00	— 0,08	22,90	22,70	— 0,2
10,14	10,14	— 0,00	10,95	10,96	— 0,01	11,48	11,29	— 0,19
10,35	10,33	— 0,02	10,80	10,80	0,00	11,48	11,41	— 0,07
10,14	10,14	— 0,00	10,86	10,90	— 0,04	2,28	2,19	— 0,09
10,14	10,14	— 0,00	10,86	10,85	— 0,01	0,50	0,43	— 0,07
10,14	10,13	— 0,01	10,86					
7,97	7,94	— 0,03	14,92	14,92	0,00	22,90	22,70	— 0,20
7,97	7,95	— 0,02	14,92	14,92	0,00	22,90	22,70	— 0,20
10,30	10,29	— 0,01	10,85	14,92	+ 0,07	22,90	22,73	— 0,17
10,25	10,24	— 0,01	10,85	10,85	0,00	22,90		
10,22	10,20	— 0,02	10,85	10,86	+ 0,01	22,90	22,70	— 0,20
10,27	10,27	— 0,00	10,48	10,55	+ 0,07	11,48	11,35	— 0,13
10,26	10,24	— 0,02	10,88	10,90	+ 0,02	11,48	11,36	— 0,12
10,14	10,14	— 0,00	10,85	10,86	+ 0,01	11,48	11,29	— 0,19
10,14	10,14	— 0,00	10,85	10,85	0,00	11,48		
9,78	9,77	— 0,01	10,71	10,71	0,00	11,48	11,29	— 0,19
9,78	9,76	— 0,02	10,71	10,71	0,00	11,48	11,29	— 0,19
9,67	9,66	— 0,01	10,71	10,67	— 0,04	11,48	11,31	— 0,17
9,63	9,61	— 0,02	10,71	10,72	+ 0,01	11,48	11,30	— 0,18
10,35	10,33	— 0,02	10,80	10,80	0,00	11,48	11,41	— 0,07
9,77	9,75	— 0,02	10,80	10,80	0,00	11,48	11,42	— 0,06
10,09	10,07	— 0,02	10,74	10,80	+ 0,06	11,48	11,38	— 0,10
10,01	9,99	— 0,02	10,86	10,88	+ 0,02	11,48	11,38	— 0,10

Das beobachtete Verhalten kann so gedeutet werden, daß beim Titrieren des Wasserstoffperoxyds mit Cer(IV)sulfat anstatt der induzierten Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Peroxydischwefelsäure die Reaktion zwischen arseniger Säure und Cer(IV)sulfat in den Vordergrund tritt. Eine andere Erklärungsmöglichkeit würde die Annahme einer induzierten Reaktion zwischen

arseniger Säure und Peroxydisulfat sein. Die erwähnten Voraussetzungen werden jedoch durch Versuchsbeobachtungen nicht bekräftigt. Würde nämlich eine induzierte Reaktion zwischen Cer(IV)sulfat und arseniger Säure eintreten, so könnte die Menge des Wasserstoffperoxyds nicht genau bestimmt werden, da die Reduktion des Cer(IV)sulfats mit arseniger Säure einen positiven Fehler ergeben würde. Dies konnte aber in keinem Fall beobachtet werden. Die andere Annahme ist den mitgeteilten Angaben gemäß deshalb nicht richtig, weil in diesem Falle auch die Menge der Peroxydischwefelsäure für fehlerhaft hätte befunden werden müssen. Da weder die erste, noch die zweite Vermutung mit Tatsachen unterstützt werden konnte, ist anzunehmen, daß eine Luftoxydation des Arsenits stattgefunden habe. Dies zu kontrollieren besteht jedoch keine Möglichkeit, da auch in einer indifferenten Gasatmosphäre bei der cerimetrischen Bestimmung des Wasserstoffperoxyds immer Sauerstoff entstehen würde. Deshalb wurde zum Aufklären der Frage ein Umweg gewählt.

1. Es wurde schon erwähnt, daß in einer Wasserstoffperoxyd und Arsenit enthaltenden Lösung beide Bestandteile nacheinander mittels Cer(IV)sulfat genau bestimmt werden können. Wenn aber vor der Titration die Arsenitlösung erwärmt und das Titrieren dann erst nach der Abkühlung durchgeführt wird, so wird die Arsenitmenge schon fehlerhaft erhalten (Tab. VIII, Messungen 1, 2).

2. Wenn während des Titrierens des Wasserstoffperoxyds die Lösung kein Arsenit enthält, nach dem Titrieren aber gleich arsenige Säure zugefügt, die Lösung erwärmt und nach dem Abkühlen die Arsenitmenge gemessen wurde, so konnte kein Arsenitfehler gefunden werden (Tab. VIII, Messungen 3, 4).

3. Wenn auf die im Falle 1. beschriebene Weise vorgegangen, aber vor dem Anwärmen der Sauerstoff mittels einer durch Kaliumhydrokarbonat erzeugten Kohlensäure aus der Lösung getrieben wurde, war der in der Menge des Arsenits entstandene Fehler bedeutend herabgesetzt (Tab. VIII, Messungen 5, 6).

4. Auf Grund unserer Beobachtungen ist das Maß des Arsenit-Fehlers, der sich beim Titrieren von Wasserstoffperoxyd, Arsenit und Peroxydisulfat enthaltenden Lösungen bemerkbar macht, von der Menge des Wasserstoffperoxydisulfats abhängig.

Die obigen Ausführungen weisen darauf hin, daß der bei cerimetrischen Messungen des Wasserstoffperoxyds entstehende Sauerstoff sehr störend wirken kann, falls die Lösung bei der Bestimmung des Peroxydisulfats im Interesse der Beschleunigung der Reaktion erwärmt wird, weil durch das O_2 eine Oxydation des Arsenits zustande kommt. Interessant ist auch die Beobachtung (unter 2. erwähnt), derzufolge der Arsenitfehler abnimmt, wenn im Laufe der Messung des Wasserstoffperoxyds kein Arsenit in der Lösung anwesend ist. Dies läßt nämlich darauf schließen, daß bei Anwesenheit von Arsenit das O_2 in größerer Menge in der Lösung verbleibt, als bei Abwesenheit desselben (kein Volumeffekt!). Aus diesen Messungen geht also hervor, daß die Genauigkeit der Analysenangaben des Peroxydisulfats nur eine scheinbare ist, denn der eventuell auf-

Tabelle VIII

Einwaage 0,1n	Gefunden H ₂ O ₂ ml	H ₂ O ₂ ml	Einwaage 0,1n	Gefunden As ₂ O ₃ ml	H ₂ O ₂ ml	Einwaage 0,1n	Gefunden K ₂ S ₂ O ₈ ml	H ₂ O ₂ ml
10,55	10,53	0,02	8,88	8,77	0,11	—	—	—
10,63	10,62	0,01	8,88	8,80	0,08	—	—	—
10,53	10,53	0,02	8,88	8,86	0,02	—	—	—
10,61	10,58	0,03	8,88	8,86	0,02	—	—	—
10,55	10,53	0,02	8,88	8,85	0,03	—	—	—
10,55	10,53	0,03	8,88	8,84	0,04	—	—	—
8,70	8,68	0,02	8,88	8,73	0,15	9,40	9,30	0,10
8,70	8,69	0,01	8,88	8,74	0,14	9,40	9,33	0,07
9,30	9,28	0,02	8,88	8,78	0,10	9,40	9,35	0,05
9,30	9,23	0,07	8,88	8,73	0,15	9,40	9,32	0,08
9,30	9,27	0,03	17,78	17,66	0,12	9,40	9,28	0,12
9,30	9,28	0,02	3,58	3,50	0,08	9,40	9,36	0,04
9,30	9,28	0,02	0,94	0,88	0,06	9,40	9,35	0,05
9,30	9,27	0,03	8,88	8,68	0,20	18,80	18,66	0,14
8,75*	8,73	0,02	8,88	8,75	0,13	9,40	9,46	+ 0,06
8,75*	8,73	0,02	8,88	8,73	0,15	9,40	9,42	+ 0,02
8,75*	8,66	0,09	—	—	—	9,40	9,30	0,10
8,75	8,65	0,10	—	—	—	9,40	9,30	0,10

* Ohne CO₂-Atmosphäre.

tretende H₂S₂O₈-Fehler wird durch die Oxydation der arsenigen Säure ausgeglichen. Hierdurch erklärt sich das Entstehen des positiven H₂S₂O₈-Fehlers in Tabelle VII.

Um die Kompensierbarkeit des Peroxydisulfatfehlers zu beweisen, wurde nach dem Titrieren des Wasserstoffperoxyds und der arsenigen Säure mit Cer-(IV)sulfat in der Lösung eine starke CO₂-Atmosphäre erzeugt und die Bestimmung des Peroxydisulfats, auf die schon besprochene Weise, erst nachher vorgenommen. Hatte die CO₂-Entwicklung genügend lang gedauert, so wurde in sämtlichen Fällen ein zwar nicht bedeutender, aber immer negativer Fehler bei der Messung des Peroxydisulfats beobachtet. (Es wurden natürlich auch Messungen zum Beweise dessen vorgenommen, daß die starke Kohlensäureentwicklung keinen Peroxydisulfatverlust verursacht hatte.)

Die Daten 7–14 der Tab. VIII beweisen also, daß in einem System Wasserstoffperoxyd—Arsenit—Peroxydisulfat die induzierten Reaktionen infolge der Anwesenheit des Arsenits sich anders gestalten. An die Stelle der Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Peroxydisulfat tritt nun die Reaktion des Arsenits und des Peroxydisulfates. Hierauf weist auch die Tatsache hin, daß, wenn

die Messungen in umgekehrter Reihenfolge vorgenommen wurden, d. h. wenn in einer Lösung, die Cer(IV)sulfat und Peroxydisulfat enthält, die Cer(IV)-Ionen mittels Wasserstoffperoxyd titriert wurden, die Menge des Peroxydisulfats genau zurückgewonnen wurde. Ähnlicherweise sind auch die Mengen der Cer(IV)sulfat und Arsenit-Ionen genau bestimmbar, wenn man die Lösung mit Wasserstoffperoxyd titriert. Wird dagegen eine Lösung von Cer(IV)sulfat, Arsenit und Peroxydisulfat mit Wasserstoffperoxyd titriert, so ergibt sich die anwesende Cer(IV)-Menge fehlerlos, es tritt jedoch ein Arsenitmangel auf und die Menge des Peroxydisulfats ist ähnlicherweise fehlerhaft. Auch wenn die Titrations mit der größtmöglichen Sorgfalt durchgeführt werden, ist der Arsenitfehler doch immer größer, als der des Peroxydisulfats. Dies rührt wahrscheinlich daher, daß neben der Induktionsreaktion zwischen Arsenit und Peroxydisulfat in geringerem Maße auch eine Oxydation des Arsens durch Sauerstoffmoleküle stattfindet.

Das Vorangehende zusammenfassend kann Folgendes festgestellt werden :

1. Die cerimetrische Messung des Wasserstoffperoxyds kann bei Anwesenheit von genügenden Mengen arseniger Säure praktisch fehlerlos durchgeführt werden, auch in dem Falle, wenn Peroxyschwefelsäure und Peroxydischwefelsäure in der Lösung zugleich anwesend sind.

2. Der größte Teil der Peroxyschwefelsäure reagiert in wenigen Sekunden mit der arsenigen Säure und dadurch kann die induzierte Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Peroxysulfat vermieden werden.

3. Das Wasserstoffperoxyd und die arsenige Säure reagieren in einem schwefelsauren Medium von 1—2n langsam, deshalb entsteht infolge dieser Reaktion binnen 3 Minuten kein bedeutender Fehler.

4. Zwischen der arsenigen Säure und der Peroxydischwefelsäure findet in kalter Lösung auch nach längerer Zeit keine Reaktion statt; bei Siedetemperatur läuft die Reduktion in 2—3n schwefelsaurem Medium innerhalb 6—8 Minuten quantitativ ab. Die große Beschleunigung ist durch die infolge der CAROSCHEN Säure einsetzende Hydrolyse verursacht.

5. Das Wasserstoffperoxyd kann neben arseniger Säure mittels Cer(IV)sulfat genau bestimmt werden. Die Cer(IV)-Ionen reagieren bekanntlich mit der arsenigen Säure in der Kälte nur in Anwesenheit von Katalysatoren, vor allem der Osmiumsäure. Dem muß noch hinzugefügt werden, daß die cerimetrische Messung der arsenigen Säure durch die Anwesenheit der Peroxydischwefelsäure, auch bei Anwendung von Osmiumsäure als Katalysator, nicht gestört wird, und ferner, daß das Wasserstoffperoxyd in Anwesenheit von Osmiumsäure augenblicklich reduziert werden kann. Daß bei der cerimetrischen Titration des Wasserstoffperoxyds die Schärfe des Endpunktes durch die anwesenden Arsenitionen noch begünstigt wird, ist ebenfalls kein zu vernachlässigender Umstand.

6. Über das Vorhergehende hinaus wurde auch noch bewiesen, daß die Menge des Wasserstoffperoxyds in Gegenwart von Peroxydisulfat und bei Zugabe

von arseniger Säure genau bestimmbar ist, die Menge der Peroxydischwefelsäure aber Fehler aufweist.

In Anbetracht der bisherigen Gesichtspunkte kann die Bestimmung des Wasserstoffperoxyds der Peroxyschwefelsäure und Peroxydischwefelsäure nebeneinander — durch geeignete Gruppierung der Reaktionen — folgendermaßen durchgeführt werden :

Benötigte Reagenzien :

0,1n Cer(IV)sulfat-Meßlösung
 0,1n arsenige Säurelösung
 20%ige H_2SO_4
 0,01n Osmiumsäure-Katalysator-Lösung
 Ferroin Indikatorlösung
 Marmor oder KHCO_3

Die (ungefähr n schwefelsaure) Lösung der zu bestimmenden Substanzen wird in einen Erlenmeyer-Kolben von 250ml eingemessen, mit 5ml 20%iger Schwefelsäure angesäuert und auf etwa 40—50ml ergänzt, mit der gemessenen Menge 0,1n arseniger Säure versetzt und das Wasserstoffperoxyd unter Zusatz von Ferroinindikator mit Cer(IV)-Sulfatlösung titriert. Danach wird zu der titrierten Lösung ein Tropfen 0,01n Osmiumsäure-Lösung als Katalysator gegeben und der Überschuß der arsenigen Säure cerimetrisch zurückgemessen. Aus dem Ergebnis dieser zweiten Titration kann die Menge der anwesenden Peroxyschwefelsäure ermittelt werden. Zur Bestimmung der in der Lösung noch enthaltenen Peroxyschwefelsäure wird der Schwefelsäuregehalt der Lösung durch Hinzufügung von konzentrierterer Schwefelsäure auf etwa 8—12% vermehrt, dann in die Lösung Marmorstückchen oder grobkörniges Kaliumhydrogenkarbonat gegeben und nach der kräftigen Kohlendioxydentwicklung neuerdings eine Menge arseniger Säure zur Lösung pipettiert. Darauf wird die Lösung über einem Asbestdrahtnetz bis zum Sieden erhitzt, wobei die Öffnung des enghalsigen Erlenmeyer-Kolbens mit einem kleinen Uhrglas zugedeckt wird. Nach 6—8 Minuten Kochen wird die Lösung abgekühlt, dann wiederum mit je einem Tropfen Katalysator und Indikator versetzt (da die Osmiumsäure sich beim Kochen verflüchtigt hat bzw. das Ferroin zerstört wurde) und die arsenige Säure mit Cerisulfat gemessen. Das Resultat der Messung liefert die Menge des Peroxydisulfats.

Es sei aber erwähnt, daß mit der oben beschriebenen Methode nur dann genaue Ergebnisse zu erhalten sind, wenn die Menge der Peroxydischwefelsäure weniger als die Hälfte des anwesenden Wasserstoffperoxyds beträgt, oder umgekehrt. Ist dies nicht der Fall, so ist die Analyse im Interesse der genauen Bestimmung der Peroxyschwefelsäure und Peroxydischwefelsäure folgendermaßen anzuordnen: So wie im Vorhergehenden wird die die 3 Substanzen enthaltende Lösung mit arseniger Säure versetzt und die Bestimmung des Wasserstoffperoxyds vorgenommen. Nun wird eine zweite Probe eingemessen, der soviel arsenige

Säure zugefügt wird, daß diese auch nach vollendeter Reduktion des Wasserstoffperoxyds und der Peroxyschwefelsäure im Überschuß vorhanden sei. Nun wird Osmiumsäurekatalysator in die Lösung geträufelt und unter Ferroinindikation der Überschuß der arsenigen Säure zurückgemessen. Aus den Titrationsdaten läßt sich die vorhandene Gesamtmenge von Wasserstoffperoxyd und Peroxyschwefelsäure berechnen. Im Anschluß hieran wird in der gleichen Lösung eine Kohlensäureatmosphäre erzeugt, mit Hilfe von arseniger Säure die Peroxydischwefelsäure reduziert und der Überschuß an arseniger Säure cerimetrisch bestimmt.

An Hand dieser Methode können verhältnismäßig verdünnte Lösungen sogar mit hinreichender Genauigkeit analysiert werden. Die meßbare Stoffmenge kann in gesamt oxydierender Kraft ausgedrückt, als etwa 3—45 mg O_2 angegeben werden. Die beschriebene Methode ist, wie es die Angaben der Tabelle IX zeigen, von einer 0,15—0,2%igen Genauigkeit.

Tabelle IX

Einwaage			Gefunden			Differenz		
H_2O_2 mg	H_2SO_5 mg	$H_2S_2O_8$ mg	H_2O_2 mg	H_2SO_5 mg	$H_2S_2O_8$ mg	H_2O_2 %	H_2SO_5 %	$H_2S_2O_8$ %
14,01	48,54	136,20	13,98	46,64	136,22	— 0,2	+ 0,2	0,0
25,53	22,74	73,30	25,50	22,76	73,38	— 0,1	+ 0,1	+ 0,1
26,96	24,27	69,15	26,97	24,27	69,14	0,0	0,0	0,0
23,60	24,27	136,20	23,53	24,34	136,22	— 0,3	+ 0,3	0,0
23,60	24,27	14,02	23,57	24,30	14,05	— 0,1	+ 0,1	+ 0,2
8,42	24,27	14,02	8,40	24,29	14,04	— 0,2	+ 0,1	+ 0,1
8,42	4,54	14,04	8,41	4,57	14,03	— 0,1	+ 0,1	— 0,1
3,56	71,80	28,04	3,55	71,95	28,07	— 0,2	+ 0,2	+ 0,1
3,57	48,51	136,20	3,58	48,49	136,01	+ 0,1	— 0,1	— 0,1
2,75	5,70	14,04	2,76	5,71	14,01	— 0,3	+ 0,2	— 0,2

Die Bestimmung kann schnell durchgeführt werden. Sind zu der Bestimmung der drei Bestandteile drei Parallelmessungen vorgenommen worden, so nimmt die ganze Prozedur etwa 30—35 Minuten in Anspruch und zur Bestimmung eines Bestandteils genügen durchschnittlich je 3 Minuten.

Aus der vorangehenden Vorschrift erhellt, daß die paarweise Bestimmung der Peroxy-Verbindungen leicht und einfach durchführbar ist.

a) Zur Bestimmung des Wasserstoffperoxyds und der Peroxyschwefelsäure nebeneinander wird die zu untersuchende Lösung mit einer gemessenen Menge arseniger Säure vermischt und dann das Wasserstoffperoxyd titriert. Nach der

Messung des Wasserstoffperoxyds wird ein Tropfen Osmiumsäure als Katalysator zur Lösung gegeben und die überschüssige arsenige Säure bestimmt. Das Resultat der zweiten Titration ergibt die Menge der Peroxyschwefelsäure. Die Bestimmung ist genau, weil der induzierte Fehler infolge der vorangehenden Entfernung der Peroxyschwefelsäure nicht auftreten kann. Diese Bestimmung bedeutet ihrem Wesen nach eine nebeneinander durchgeführte Bestimmung des Wasserstoffperoxyds und der arsenigen Säure.

b) *Die Bestimmung der Peroxyschwefelsäure und der Peroxydischwefelsäure nebeneinander.* Die zu prüfende Probe wird mit einer gemessenen Menge von arseniger Säure vermengt, dann nach Hinzufügung von Osmiumsäure als Katalysator in Gegenwart von Ferroin mit Cer(IV)sulfat titriert. Aus dem Resultat der Titration wird die Menge der Peroxyschwefelsäure ermittelt. Der titrierten Probe wird nun Kaliumhydrogenkarbonat oder Marmor zugegeben und ein neuerer Teil arseniger Säure hinzugemessen. Die Lösung wird durch Zugabe von etwas konzentrierterer Schwefelsäure bis zu $2-3n$ H_2SO_4 angesäuert und über einem Asbestdrahtnetz bis zum Sieden erhitzt. Nach 6–8 Minuten langem Kochen ist die Reduktion beendet, und nach dem Abkühlen der Lösung erfolgt die Messung des Arsenits.

c) *Die Bestimmung des Wasserstoffperoxyds und der Peroxydischwefelsäure nebeneinander.* In der ausführlichen Diskussion erwähnten wir, daß das Wasserstoffperoxyd bei Anwesenheit von Peroxydischwefelsäure mittels Cer(IV)sulfat genau gemessen werden kann, wenn vor der Titration arsenige Säure zu der Lösung gegeben wird. Infolge der induzierten Reaktion zwischen der arsenigen Säure und der Peroxydischwefelsäure kann aber das Peroxydisulfat nur mit einem gewissen Fehler bestimmt werden. Im Interesse der genauen Bestimmung der beiden Stoffe hat daher die Messung des Wasserstoffperoxyds durch arsenige Säure zu erfolgen. Die Durchführung der Messung ist folgende: Dem zu prüfenden Stoff wird eine bekannte Menge arseniger Säure zugefügt und nach Zugabe von Osmiumsäure als Katalysator der Überschuß der arsenigen Säure mit Cer(IV)sulfat gemessen. Nun wird die Lösung stärker angesäuert, eine Kohlendioxydatmosphäre entwickelt und unter Kochen die Peroxydischwefelsäure mit arseniger Säure reduziert. Der Überschuß der arsenigen Säure wird auf die übliche Weise gemessen. Es sei noch erwähnt, daß auch die Zurückmessung des Arsenit-Überschusses mittels Kaliumpermanganat ermittelt werden kann.

Einfluß fremder Ionen auf die vorgeschlagene Methode

Um uns über die Verwendbarkeit der vorgeschlagenen Methode zu vergewissern, wurde die Genauigkeit der Bestimmung bei Anwesenheit verschiedener Ionen untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen können kurz in folgenden Punkten zusammengefaßt werden:

a) Die Bestimmung wird durch Aluminium-, Wismut-, Cadmium-, Magnesium-, Mangan(II)-, Titan(IV)-, Silber-, Quecksilber(II)-Ionen sowie von den Anionen durch die Nitrat-, Perchlorat-, Sulfat-, usw. Ionen nicht gestört.

Die Silber(I)-Ionen werden bekanntlich durch Peroxydisulfat leicht oxydiert und die entstehenden hochwertigeren Silberoxyde gehen mit dem anwesenden Wasserstoffperoxyd eine Reaktion ein. Deshalb wird die Bestimmung in Anwesenheit von Silberionen zwar nicht ungenau, aber die zu messenden Stoffe gehen von Zeit zu Zeit ihrer oxydierenden Wirkung verlustig und so ist diese in einer später entnommenen Probe verhältnismäßig geringer als in einer früher entnommenen.

b) Die Bestimmung wird durch alle Stoffe, die entweder mit den Cer(IV)-Ionen, oder mit der arsenigen Säure in Reaktion treten, gestört.

Reduzierend auf die Ceri-Ionen wirken die Bromid-, Jodid-, Nitrit-, Stanno-, Sulfid-, Thiosulfat-, Sulfid-, Rhodanid-, Cyanid-, Oxalat-, Phosphit-, Ferrocyanid- und Ferro-Ionen.

Einer Oxydation der Arsenit-Ionen sind folgende Ionen fähig : die Chlorat- (aber nur im Gegenwart von Osmiumtetroxyd), Bromat-, Jodat-, Chromat- usw. Ionen.

c) Die Methode wird eigentlich durch diejenigen Ionen gestört, die einerseits die Zersetzung der anwesenden Stoffe begünstigen und andererseits einige langsame Reaktionen beschleunigen. Ein solcher Effekt kann in Anwesenheit von Kupfer(II)-Ionen beobachtet werden. Die Kupfer(II)-Ionen haben schon in Mengen von einigen Milligrammen eine bedeutende Beeinflussung der Messungsergebnisse zur Folge : die Kupfer(II)-Ionen katalysieren die induzierte Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Peroxydisulfat. In Gegenwart von arseniger Säure nimmt der H_2O_2 -Fehler ab, es wird aber an der Menge des Arsenits ein großer Mangel gefunden, was vermutlich auf eine Folge der Beschleunigung der induzierten Reaktion zwischen Arsenit und Peroxydisulfat durch die Kupfer(II)-Ionen zurückzuführen ist. Dementsprechend finden sich natürlich auch in der Menge des Peroxydisulfats bedeutende Fehler.

Die Durchführung des Verfahrens wird durch die, die Reaktion Wasserstoffperoxyd-arsenige Säure beschleunigenden Ionen weitgehend gehemmt. So beschleunigen z. B. Molybdat-, Wolfram-, Vanadat-, usw.-Ionen die Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und arseniger Säure infolge der Bildung von Verbindungen vom Hydroperoxyd-Typ.

Auch Eisen(III)-Ionen beschleunigen die Reaktion Wasserstoffperoxyd-Arsenit, die störende Wirkung ist aber bei schnellem Titrieren unbedeutend. Die Anwesenheit der Eisen-Ionen kann aber in Anbetracht ihrer katalysierenden Wirkung auf die Luftoxydation des Arsenits bei der Bestimmung des Peroxydisulfats noch darüber störend wirken. Kommen Eisen-Ionen in der zu bestimmenden Lösung vor, so ist eine noch größere Sorgfalt auf die Fernhaltung des Sauerstoffes während der Peroxydisulfat-Reduktion geraten.

Die Anwesenheit der Ferricyanid-Ionen erschwert die Titration, weil diese die katalysierende Wirkung der Osmiumsäure weitgehend herabsetzen. Die störende Wirkung rührt vermutlich daher, daß das Ferricyanid-Ion das Osmium in einen stabilen Komplex überführt. Wird die Lösung mit mehreren Tropfen 0,01n Osmiumsäure als Katalysator beschickt, so kann das Titrieren gewöhnlich ungestört durchgeführt werden. Zweckmäßig fügt man am Umschlagspunkt der Lösung noch einen Tropfen Osmiumsäure-Katalysator hinzu, um sich zu überzeugen, daß es sich hier nicht um einen scheinbaren Endpunkt handelt. In Verbindung mit der Wirkung des Ferricyanids sei wiederum der Effekt der Molybdat-Ionen erwähnt, da dieser nicht nur die Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und arseniger Säure beschleunigt, sondern bei ihrer Anwesenheit auch der Endpunkt viel schlechter beobachtet werden kann. Auf die Wirkung der Molybdat-Ionen scheidet sich nämlich ein großer Teil des verwendeten Ferroins als rötlicher Niederschlag aus. Bei vorsichtigem Titrieren kann jedoch der Endpunkt wohl festgestellt werden.

d) Die Nickel- und Kobalt-Ionen stören zwar die Titration nicht, erschweren aber in größerer Menge die Feststellung des Endpunktes. Durch Verdünnung der Lösung kann dieser störende Umstand in den meisten Fällen beseitigt werden. Erwähnt sei noch, daß beide Ionen auf die in Rede stehende Reaktion in geringem Grade beschleunigend wirken, als deren Folge aber während der Titration nur ein unbedeutender Fehler zutage tritt.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß die Bestimmung von Wasserstoffperoxyd, Peroxyschwefelsäure und Peroxydischwefelsäure durch Ionen, die praktisch neben den erwähnten Stoffen vorkommen können, nicht gestört wird. Der größte Teil der störend wirkenden Ionen — mit Ausnahme des Kupfers — verursacht eigentlich deshalb Fehler, weil die Methode für die Messung der Peroxy-Verbindungen des Schwefels nicht spezifisch ist. Mit anderen Worten bedeutet dies, daß mit dieser Methode nicht nur die erwähnten drei Stoffe bestimmt werden können, sondern sie auch in allen Fällen angewendet werden kann, wo es sich um die Messung von Verbindungen des Typs von Peroxyd, Hydroperoxyd und Peroxydisäure handelt. Um dies zu beweisen, werden wir in unserem nächsten Aufsatz die Analyse der Systeme von Wasserstoffperoxyd und Peroxyessigsäure, sowie von Wasserstoffperoxyd und Peroxy-Phosphorsäuren behandeln.

Herrn Prof. Dr. Z. G. SZABÓ, Korresp. Mitglied der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, möchten wir für sein stätiges Interesse auch an dieser Stelle unseren aufrichtigen Dank aussprechen.

ZUSAMMENFASSUNG

Zur Analyse des Systems $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{SO}_5 - \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ wird das folgende Verfahren vorgeschlagen: Zu der die drei Peroxy-Verbindungen enthaltenden und in bezug auf Schwefelsäure ungefähr 1n Probe wird 0,1n arsenige Säure gemessen und in Anwesenheit von Ferroin-Indikator das Wasserstoffperoxyd mit Cer(IV)sulfat titriert. Das Titrieren gibt ein genaues Resultat,

weil einerseits die Peroxyschwefelsäure durch arsenige Säure reduziert wird und dadurch die eine Quelle des Induktionsfehlers wegfällt, andererseits, weil die Induktionsreaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Peroxydischwefelsäure inhibiert wird und an Stelle derer eine Reaktion zwischen arseniger Säure und Peroxydischwefelsäure einsetzt. Wegen dieser letzteren Reaktion wird eine neue Probe eingemessen, eine genügende Menge Arsenitlösung hinzupipettiert und deren Überschuß in Anwesenheit von OsO_4 zurücktitriert. Diese zweite Messung ergibt die Gesamtmenge des Wasserstoffperoxyds und der Peroxyschwefelsäure. Nach dem Titrieren wird der Säuregehalt der Lösung auf 2–3*N* erhöht und — mit Hilfe von Marmor oder Kaliumhydrogenkarbonat eine CO_2 -Atmosphäre zustande bringend — die Lösung bis zum Sieden erhitzt und 4–5 Minuten gekocht. Währenddessen verläuft die quantitative Reduktion, und die Peroxydisulfatmenge kann durch cerimetrisches Zurückmessen des Überschusses der arsenigen Säure berechnet werden. Die Methode ist schnell und führt innerhalb 0,15–0,20% zu genauen Ergebnissen. Sie ist zur Bestimmung des in 3–45 O_2 mg ausgedrückten Gesamtoxydierungswertes geeignet. Das Verfahren ist durch Fremdstoffen, die im System H_2O_2 – H_2SO_4 vorkommen können, nicht gestört.

LITERATUR

1. L. J. CSÁNYI und F. SOLYMOSI: *Acta Chim. Hung.* **13**, 9, 19 (1957).
2. K. GLEU: *Z. anorg. allg. Chem.* **195**, 61 (1931).
3. E. MÜLLER und G. HOLDER: *Z. analyt. Chem.* **84**, 410 (1931).

DATA TO THE ANALYSIS OF PEROXY COMPOUNDS, III.

[Cerimetric determination of hydrogen peroxide, peroxy sulphuric acid (CARO's acid) and peroxy disulphuric acid in the presence of each other

L. J. CSÁNYI and F. SOLYMOSI

(Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, University of Szeged)

Received November 26, 1955

Summary

The following method is proposed for analysing the system H_2O_2 – H_2SO_5 – $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$. The sample containing all three peroxy compounds in a solution approximately 1,0 *N* referring to sulphuric acid is mixed with 0,1 *N* arsenous acid and hydrogen peroxide is then titrated with cerium(IV)sulphate in the presence of ferroin, as indicator. This titration yields a correct result as, on one hand, peroxy sulphuric acid is reduced by arsenous acid, and in this way the possibility of an induction error is excluded. On the other hand, the induction reaction between hydrogen peroxide and peroxy disulphuric acid is inhibited, and in place of this reaction another proceeds between arsenous acid and peroxy disulphuric acid. With respect to this latter reaction, a new sample is treated by an adequate amount of arsenite solution and the excess of this latter solution measured by titration, in the presence of OsO_4 . The second titration indicates the combined quantity of hydrogen peroxide and peroxy sulphuric acid. Subsequent to titration, the acidity of the solution is raised to 2,0–3,0 *N*, a protecting atmosphere of carbon dioxide produced by addition of marble or potassium hydrogen carbonate. This solution is heated to boiling point and kept at this temperature for 4–5 minutes. During this period, reduction proceeds quantitatively, and the quantity of peroxy disulphate can be established by measuring the excess of arsenous acid by cerimetry.

The method evolved is quick, yields results with an error ranging 0,15–0,20%, and lends itself to the determination of the total oxidizing value expressed in 3–45 mg of O_2 . The presence of alien substances which can possibly occur in the system H_2O_2 – H_2SO_4 , does not interfere with the method.

ДАННЫЕ К АНАЛИТИКЕ ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, III.

Цериметрическое определение перекиси водорода, пероксисерной кислоты (кислоты Каро) и пероксидисерной кислоты в смеси

Л. Й. ЧАНИ и Ф. ШОЛЬМОШИ

(Институт неорганической и аналитической химии Университета, г. Сегед.)

Поступило 26. ноября 1955.

Резюме

Для анализа системы H_2O_2 — H_2SO_4 авторы рекомендуют следующий прием: К пробе, содержащей указанные три перекисные соединения и являющейся в отношении серной кислоты примерно 1 х нормальной, добавляют 0,1 н. раствор мышьяковистой кислоты и в присутствии индикатора ферроина проводят титрование перекиси водорода сульфатом церия (IV). Титрование дает точные результаты, ибо мышьяковистая кислота с одной стороны восстанавливает большую часть пероксисерной кислоты, вследствие чего один источник индукционной ошибки отпадает, с другой-же стороны — воспрепятствует индукционной реакции перекиси водорода с пероксисерной кислотой, вместо которой происходит реакция мышьяковистой кислоты с пероксидисерной кислотой. Из-за этой последней реакции берут новую пробу, добавляют к ней пипеткой достаточное количество раствора арзенида, избыток которого оттитровывают в присутствии OsO_4 . Это второе титрование дает общее количество перекиси водорода и пероксисерной кислоты. После титрования повышают кислотность раствора до 2—3 н. и создавая помощью мрамора или бикарбоната калия атмосферу CO_2 , нагревают раствор и оставляют его кипеть в течение 4—5-ти минут. За это время произойдет количественное восстановление пероксисерной кислоты, после чего цериметрическим оттитрованием избытка мышьяковистой кислоты вычисляют количество пероксидисульфата. Метод является быстрым и дает точные результаты с погрешностью 0,15—0,20%, пригоден для определения общего окисляющего вещества в количестве, выражаемом 3—45 мг-ми кислорода. Посторонние вещества, встречающиеся в системе H_2O_2 — H_2SO_4 , не мешают данному приему.

László J. CsÁNYI	{	Szeged, Beloiannis tér 7.
Frigyes SOLYMOI		

BEITRÄGE ZUR ANALYSE DER PEROXY- VERBINDUNGEN, IV.

CERIMETRISCHE BESTIMMUNG VON WASSERSTOFFPEROXYD UND PEROXYESSIGSÄURE SOWIE VON WASSERSTOFFPEROXYD UND PEROXYPHOSPHORSÄURE NEBENEINANDER

L. J. CSÁNYI und F. SOLYMOŠI

(Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Szeged)

Eingegangen am 26. November 1955*

1. Analyse des Systems Wasserstoffperoxyd-Peroxyessigsäure

Bei einer Gruppe [1, 2, 3] der zur Bestimmung des Systems geeigneten Verfahren titriert man das Wasserstoffperoxyd neben Peroxyessigsäure mit einer oxydierenden Meßlösung (Kaliumpermanganat oder Cer(IV)sulfat). In einer anderen Gruppe der Bestimmungen [4, 5] wird eine Reduktion mit Kaliumjodid in einer schwach sauren, sehr verdünnten Lösung durchgeführt, mit deren Hilfe zuerst die Peroxyessigsäure bestimmt wird. Diese Verfahren sind weniger gut geeignet, als die erstgenannten, da der Jodwasserstoff sich als ein nicht genügend selektives Reduziermittel erweist.

Aber auch das als erstes erwähnte Meßprinzip liefert keine völlig befriedigenden Ergebnisse. Wird zur Messung des Wasserstoffperoxyds eine Kaliumpermanganat-Lösung verwendet, so tritt ein wesentlicher Fehler in den Mengen der beiden Peroxy-Verbindungen auf. Als eine Ursache des Fehlers kann die Wasserstoffperoxyd—Peroxyessigsäure-Reaktion betrachtet werden, die infolge der Wirkung der Induktionsreaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Kaliumpermanganat zustandekommt. Die zweite Fehlerquelle steht im Zusammenhang mit dem Erscheinen der im Laufe der permanganometrischen Oxydation entstandenen Mangan(II)-Ionen. Die Mangan(II)-Ionen werden nämlich auf die Wirkung der Peroxyessigsäure schnell zu Mangan(III)-Ionen oxydiert, welche — ähnlich dem Permanganat — einer augenblicklichen Reaktion mit dem Wasserstoffperoxyd fähig sind. Als Folge kommt auch die Reaktion zwischen dem durch die Mangan(II)-Ionen katalysierten Wasserstoffperoxyd und der Peroxyessigsäure zustande. Der aus diesen zwei Quellen herrührende Fehler kann unter gewöhnlichen Umständen selbst bis zu 10% betragen. Diese Schwierigkeit haben GREENSPAN und MCKELLAR [2] zu umgehen versucht, indem sie anstatt Kaliumpermanganat eine Meßlösung von Cer(IV)sulfat benützen. Die Anwendung von Cer(IV)Sulfat ist zweifellos vorteilhaft; die während des Titrierens entstandenen Cer(III)-Ionen lassen sich nämlich durch die Peroxyessigsäure nicht zu

* Vorgelegt von L. ERDEY am 24. Mai 1957.

Cer(IV)-Ionen oxydieren, welcher Umstand die durch Cer(III)-Ionen katalysierte Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Peroxyessigsäure verhindert. Die Anwendung von Cer(IV)sulfat ist auch darum empfehlenswert, weil — wie in vorangehenden Mitteilungen [7] schon erwähnt wurde — bei der cerimetrischen Messung von Wasserstoffperoxyd in Anwesenheit von Peroxysäuren, ein kleinerer Induktionsfehler auftritt, als im Falle von Kaliumpermanganat. Der Induktionsfehler ist allerdings kleiner, tritt aber in allen Fällen in Erscheinung. Dies haben wir mit zahlreichen Messungen bewiesen und darauf ist auch auf Grund der Vorschrift von GREENSPAN und MCKELLAR zu schließen, da sie im Laufe der Wasserstoffperoxyd-Titration die Lösung bei 0° — 10° C halten.

Außer den obenerwähnten ist, unabhängig von der Art der angewandten Meßlösung, auch der infolge der Eigenschaften des Systems auftretende Fehler bei der Analyse des Wasserstoffperoxyd—Peroxyessigsäure-Systems zu finden. Die Ursache des Fehlers ist die geringe Stabilität der wäßrigen Peroxyessigsäurelösung. Wie bekannt, wird die Peroxyessigsäure viel schneller in Wasserstoffperoxyd und Essigsäure hydrolysiert, als die Peroxyschwefelsäure, welche Hydrolyse durch einige Metall-Ionen (Mangan(II), Cer(III), usw.) wesentlich beschleunigt wird. Demzufolge kann sich der H_2O_2 -Fehler bei den Titrationen auf Kosten der Peroxyessigsäuremenge vermindern wie mit der Analyse einer aus reinen Komponenten bestehenden Lösung von bekannter Konzentration bewiesen werden kann. Diesbezüglich sind in der Literatur noch keine Angaben zu finden.*

Der erwähnten Schwierigkeiten halber dachten wir unser unlängst mitgeteiltes cerimetrisches Verfahren [7] zur Messung des Wasserstoffperoxyd—Peroxyessigsäure Systems heranzuziehen. Wenn man nach unserem Meßprinzip vorgeht, so bleibt der Induktionsfehler als Folge des mit arseniger Säure durchgeführten Entfernens der Peroxyessigsäure verständlicherweise aus, gleicherweise wegen des Entfernens der Peroxyessigsäure auch die Hydrolyse. Um die Anwendbarkeit unserer Methode festzustellen, wurde die Reaktion zwischen Peroxyessigsäure und arseniger Säure untersucht und festgestellt, daß die Hauptmenge der Peroxyessigsäure, etwa 90%, beim Vermischen mit arseniger Säure mit letzterer sofort reagiert. Fügt man aber der Lösung auch Osmiumtetroxyd hinzu, so verläuft die Reaktion in einigen Sekunden quantitativ. Gerade letzterer Umstand ermöglicht die genaue Messung der Peroxyessigsäure neben Wasserstoffperoxyd.

Für die Bestimmung von Wasserstoffperoxyd und Peroxyessigsäure wird die zu prüfende, ungefähr 0,1n Lösung mit 5 ml 20%iger Schwefelsäure

* Die Ergebnisse der zitierten Autoren wurden ausnahmslos auf Grund der Anwendung einer wasserstoffperoxydhaltigen Peroxyessigsäure-Lösung gewonnen, deren einzelne Analysendaten gewöhnlich durch die Bestimmung des Gesamtoxydierungswertes kontrolliert wurden. Diese mit dem Gesamtoxydierungswert durchgeführte Kontrolle ist zur Beobachtung der Induktionsreaktion geeignet, gibt aber keinerlei Aufschluß über den Wert des Verhältnisses zwischen Wasserstoffperoxyd und Peroxyessigsäure.

angesäuert und zwecks Entfernung der Peroxyessigsäure eine gemessene Menge 0,1n arseniger Säure hineinpipettiert. Dann wird die Lösung auf ungefähr 50 ml ergänzt und nach Zugabe eines Tropfens Ferroin-Indikator das Wasserstoffperoxyd mit Cer(IV)sulfat titriert. Nach beendeter Titration wird 1 Tropfen Osmiumsäure-Katalysator in die Lösung gebracht und die überschüssige arsenige Säure gemessen. Die Menge der anwesenden Peroxyessigsäure ist aus dem Ergebnis dieser zweiten Messung zu ermitteln. Es sei erwähnt, daß die Reaktion zwischen arseniger Säure und Wasserstoffperoxyd innerhalb 3–4 Minuten, bei der angegebenen Säurekonzentration, keinen nennenswerten Fehler verursacht.

Will man die Messungen kontrollieren, so wird der Gesamtoxydierungswert in einer anderen Probe folgendermaßen bestimmt: Nach Ansäuern der gemessenen Lösung mit 5 ml 20%iger Schwefelsäure wird zur Lösung soviel 0,1n arseniger Säure gegeben, daß sie auch nach dem Reagieren der Peroxyessigsäure und des Wasserstoffperoxyds in wohl meßbarem Überschuß zugegen sei. Nach Zugabe von 1 Tropfen Osmiumsäure-Katalysator wird der Überschuß der arsenigen Säure in Anwesenheit von Ferroin-Indikator zurückgemessen. Um die Genauigkeit der Bestimmung der Wasserstoffperoxyessigsäure sowie der Gesamtoxydierungskraft vor Augen zu führen, sei auf Tabelle I verwiesen.

Tabelle I

Einwaage 0,1n	Gefunden H ₂ O ₂ ml	Δ H ₂ O ₂ ml	Peroxyessigsäure		ΔCH ₃ COOOH ml	Einwaage	Gefunden	Differenz des Gesamt- oxydierungs- wertes, ml
			Einwaage	Gefunden		Gesamtoxydierungswert		
			ml			ml		
—	—	—	9,00	8,98	0,02	—	—	—
—	—	—	4,50	4,51	0,01	—	—	—
—	—	—	9,00	9,00	0,00	—	—	—
7,85	7,82	0,03	4,70	4,69	0,01	—	—	—
7,75	7,73	0,02	2,35	2,33	0,02	—	—	—
4,19	4,18	0,01	9,00	8,97	0,03	—	—	—
14,70	14,68	0,02	9,00	8,98	0,02	—	—	—
10,20	10,19	0,01	3,80	3,80	0,00	—	—	—
8,40	8,39	0,01	8,25	8,24	0,01	—	—	—
8,40	—	—	8,25	—	—	16,65	16,63	0,02
10,20	—	—	3,80	—	—	14,00	13,97	0,03
10,20	—	—	3,80	—	—	14,00	13,99	0,01
7,85	—	—	4,70	—	—	12,55	12,55	0,00

Wie aus dem mitgeteilten Angaben erhellt, besitzt die Analyse bei einem Stoffgehalt, der mit 5–20 mg O₂ äquivalent ist, eine Genauigkeit von 0,2%.

Die Messungen wurden mit einer durch Vermengen von reinem Wasserstoffperoxyd und wasserstoffperoxydfreier Peroxyessigsäure gewonnenen Lösung durchgeführt, weshalb sich eine Kontrolle der Ergebnisse unserer Messungen mit anderen Methoden erübrigt.

2. Die Bestimmung des Wasserstoffperoxyds und der Peroxyphosphorsäure nebeneinander

Für die Bestimmung des Systems $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_3\text{PO}_4$, d. h. Wasserstoffperoxyd, Peroxyphosphorsäure und Peroxydiphosphorsäure nebeneinander, sind Angaben in der Literatur kaum zu finden [6]. Das Wasserstoffperoxyd—Phosphorsäure-System weicht von dem Verhalten des Systems Wasserstoffperoxyd—Schwefelsäure zwar nicht quantitativ, jedoch qualitativ wesentlich ab. Eben deshalb können die für die Analyse des letzteren Systems geeigneten Verfahren zur Analyse des Phosphorsäure-Systems nicht ohne weiteres zur Anwendung gelangen. Hinsichtlich der Analyse des Systems ergibt sich die größte Schwierigkeit in der geringen Stabilität der Peroxy-Diphosphorsäure. Daneben treten aber selbstverständlich auch die schon erwähnten Induktionsreaktionen auf, wenn das Wasserstoffperoxyd neben Peroxysäuren mit Kaliumpermanganat oder Cer(IV)-sulfat gemessen wird.

Da sich das System Wasserstoffperoxyd—Phosphorsäure qualitativ dem System Schwefelsäure oder Essigsäure ähnlich verhält, ist zu erwarten, daß sich unsere cerimetrische Methode [7] auch zur Messung des Wasserstoffperoxyd—Phosphorsäure-Systems als geeignet erweist. In Anbetracht des Prinzips der Methode wird die cerimetrische Bestimmung des Wasserstoffperoxyds neben Peroxy-Phosphorsäuren von zufriedenstellender Genauigkeit sein, wenn der Lösung auch eine hinreichende Menge Arsenigsäure beigegeben wird. Darüber hinaus tritt noch eine neue Schwierigkeit gegenüber dem beschriebenen System Wasserstoffperoxyd—Schwefelsäure bzw. — Essigsäure in Erscheinung, welche mit der Anwesenheit der Phosphorsäure zusammenhängt. In Gegenwart von Phosphorsäure scheidet sich nämlich das Cer(III)- bzw. Cer(IV)phosphat als Niederschlag ab, was zur Folge hat, daß bei der Messung von Wasserstoffperoxyd bzw. arseniger Säure die Möglichkeit eines Übertitrierens besteht, dessen Gefahr selbst durch kräftiges Rühren der Lösung nicht zu vermeiden ist. Der Niederschlagsausfall kann durch ein stärkeres Ansäuern mit Schwefelsäure verhindert werden, was aber einen Fehler anderer Natur verursacht. Die Hydrolyse des weniger stabilen Peroxydiphosphats ist nämlich auch schon bei niedrigerer Säurekonzentration zu beobachten, erreicht aber in Anwesenheit großer Mengen von Schwefelsäure bereits binnen einiger Minuten ein beträchtliches Ausmaß.

Im Laufe der Hydrolyse entsteht Peroxyphosphorsäure und deshalb wird die bei Anwesenheit großer Schwefelsäuremengen durchgeführte Messung

eine größere Menge Peroxyphosphorsäure und eine kleinere Menge Peroxydiphosphorsäure ergeben, als tatsächlich vorhanden sind. Über die erwähnten Schwierigkeiten hinaus ist die hohe Säurekonzentration auch bei der cerimetrischen Titration des Wasserstoffperoxyds (sowie bei der Messung des Arsenits) ebenfalls nicht vorteilhaft. Deshalb wurde zwecks Vermeidung des Ausfalls des Phosphatniederschlags sowie des durch den Niederschlagsausfall verursachten Fehlers eine andere Lösung angestrebt. Zur Entfernung der Hauptmenge der störenden Phosphat-Ionen wurden Aluminium-Ionen mit Erfolg eingeführt. In Anwesenheit von Aluminium-Ionen entsteht nämlich ein stabiler Aluminium—Phosphat-Komplex, in dessen Anwesenheit die fraglichen Messungen ohne jegliche störende Wirkung durchzuführen sind.

Die Reaktion zwischen Peroxyphosphorsäure mit arseniger Säure verläuft hinreichend schnell (binnen einigen Sekunden bis zu 90%). Enthält die Lösung außerdem auch Osmiumsäure, so wird sie innerhalb einiger Sekunden schon quantitativ.

Die Reaktion des Peroxydiphosphats mit arseniger Säure erweist sich als wesentlich schneller, als die ähnliche Reaktion des Peroxydisulfats. Die größere Reaktionsgeschwindigkeit ist vermutlich der geringeren Stabilität des Peroxydiphosphats zu verdanken. Mit der Erhöhung der Säurekonzentration wird die Hydrolyse, welche zu Peroxyphosphorsäure führt, wesentlich beschleunigt und infolgedessen kommt es zu einer schnelleren Reaktion mit den Arsenit-Ionen.

Die größere Geschwindigkeit der *Reaktion zwischen Peroxydiphosphorsäure und arseniger Säure* ermöglicht noch nicht die Messung kalt und in kurzer Zeitdauer durchzuführen, da der vollkommene Ablauf der Reaktion ziemlich lange dauert. Gerade deshalb ist es notwendig, die Vollendung der Reaktion durch Aufwärmen der Lösung zu begünstigen.

Unter Berücksichtigung des oben Gesagten kann für die Bestimmung der einzelnen Komponenten des Systems Wasserstoffperoxyd—Phosphorsäure folgende Vorschrift gegeben werden :

Notwendige Reagenzien:

0,1n Cer(IV)sulfat, als Meßlösung
0,1n arsenige Säurelösung
20%ige Schwefelsäure
Kaliumaluminiumsulfat
0,01m Osmiumsäure-Katalysatorlösung
Ferroin Indikatorlösung
Marmor oder KHCO_3

Der zu prüfenden ungefähr 0,1n Lösung werden 5 ml 20%ige Schwefelsäure zugegeben, dann mit überschüssiger, gemessener Menge arseniger Säure vermischt und in der Lösung ungefähr 2 g Aluminiumsulfat gelöst. Danach ergänzt man die Lösung auf 60 ml und titriert das Wasserstoffperoxyd mit Cer(IV)sulfat. Während der Messung des Wasserstoffperoxyds findet schon eine

beträchtliche Peroxydiphosphorsäure-Hydrolyse statt, die aber die Messung des Wasserstoffperoxyds nicht beeinflusst.

In einer folgenden Probe wird die gemeinsame Menge des Wasserstoffperoxyds und der Peroxyphosphorsäure bestimmt, so daß nach dem Zumessen einer hinreichenden Menge arseniger Säure zu der Lösung 1 Tropfen Osmiumsäure zugegeben und danach mit einer Lösung von 10 ml 20%iger Schwefelsäure 2 g Aluminiumsulfat und 20 ml Wasser vermischt wird. Danach wird die Bestimmung der überschüssigen arsenigen Säure möglichst schnell durchgeführt. Es sei betont, daß die Genauigkeit der Messungsergebnisse eine schnelle Arbeit erfordert, da die Peroxydiphosphorsäure bei angegebener Säurekonzentration binnen einigen Minuten beträchtlich hydrolysiert. In Kenntnis der zum Zurücktitrieren der arsenigen Säure verbrauchten Cer(IV)sulfatmenge kann die Menge des Wasserstoffperoxyds und der Peroxyphosphorsäure berechnet werden. Zur Bestimmung der Peroxydischwefelsäure ist diese zweite Probe verwendbar. Die nach dem Titrieren gewonnene Lösung wird mit einer neuen gemessenen Menge arseniger Säure versetzt, dann 10 ml 10%ige Schwefelsäure hinzupipetiert und zur Fernhaltung des Luftsauerstoffes Marmor oder Kaliumhydrogenkar-

Tabelle II

Einwaage 0,1n	Gefunden H_2O_2 ml	ΔH_2O_2 ml	Einwaage 0,1n	Gefunden H_3PO_5 ml	ΔH_3PO_5 ml	Einwaage 0,1n	Gefunden $H_4P_2O_8$ ml	$\Delta H_4P_2O_8$ ml
—	—	—	8,66	8,66	0,00	—	—	—
—	—	—	4,33	4,54	0,01	—	—	—
—	—	—	4,33	4,34	0,01	—	—	—
—	—	—	—	—	—	8,70	8,67	0,03
—	—	—	—	—	—	8,70	8,69	0,01
—	—	—	—	—	—	10,20	10,17	0,03
—	—	—	—	—	—	5,10	5,10	0,01
5,88	5,88	0,01	4,33	4,34	0,01	—	—	—
5,88	5,87	0,01	4,33	4,35	0,02	—	—	—
13,48	13,46	0,02	4,33	4,32	0,01	—	—	—
13,48	13,45	0,03	8,66	8,67	0,01	—	—	—
13,48	13,45	0,03	—	—	—	8,70	8,71	0,01
13,48	13,46	0,02	—	—	—	8,70	8,68	0,02
7,60	7,58	0,02	—	—	—	8,70	8,71	0,01
5,88	5,88	0,00	4,33	4,31	0,02	8,70	8,67	0,03
11,76	11,74	0,02	8,66	8,67	0,01	3,48	3,49	0,01
5,88	5,87	0,01	4,33	4,33	0,00	3,48	3,49	0,01
7,60	7,59	0,01	2,16	2,16	0,00	10,20	10,19	0,01
13,48	13,48	0,00	4,33	4,34	0,01	3,48	3,48	0,00

bonat in die Lösung gegeben. Die Lösung wird nachher auf einem Asbest-Drahtnetz zum Sieden erhitzt. Nach 3—4 Minuten langem Kochen ist die Reduktion der Peroxydiphosphorsäure beendet. Nun wird die Lösung auf 40° C abgekühlt und nach Zugabe eines neuen Tropfens Osmiumsäure sowie Ferroin Indikator, die überschüssige arsenige Säure mit Cer(IV)sulfat gemessen. Aus den Ergebnissen der Messung ist die Menge des Peroxydiphosphats zu berechnen.

Über die Genauigkeit des Verfahrens siehe Tabelle II.

Auf Grund der obigen Vorschrift ist die Bestimmung, falls die Peroxy-Verbindungen paarweise zugegen sind, leicht durchzuführen.

Herrn Prof. Dr. Z. G. SZABÓ, Korresp. Mitglied der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, möchten wir für sein reges Interesse auch an dieser Stelle unseren aufrichtigen Dank aussprechen.

ZUSAMMENFASSUNG

Unser für die Untersuchung des Systems H_2O_2 — H_2SO_4 entwickeltes, auf der arsenigen Säure-Reduktion beruhendes, cerimetrisches Verfahren konnte erfolgreich auch zur Analyse der Systeme H_2O_2 — CH_3COOOH und H_2O_2 — H_3PO_4 herangezogen werden. Bei dem letzteren System wurde die störende Wirkung der Phosphorsäure- bzw. Phosphat-Ionen durch Aluminium—Phosphatkomplex-Bildung beseitigt.

LITERATUR

1. J. D'ANS und W. FREY: Ber. **45**, 1845 (1912).
2. F. P. GREENSPAN und D. G. MCKELLAR: Anal. Chem. **20**, 1061 (1948).
3. E. SZECELLÉDY: Magyar Kém. Foly. **59**, 155 (1953).
4. W. H. HATSCHER und G. W. HOLDEN: Chem. Zentr. **1928**, I, 1299
5. CLOVER und HAUGHTAN: Chem. Zentr. **1904**, II, 764.
6. A. RIUS und J. BELTRAN: Ann. Fis. Quim. **38**, 347 (1942).
7. L. J. CSÁNYI und F. SOLYMOSI: Acta Chim. Hung. **13**, 9,19 (1957).

DATA TO THE ANALYSIS OF PEROXY COMPOUNDS, IV.

The simultaneous cerimetric determination of hydrogen peroxide and peroxy acetic acid. further of hydrogen peroxide and peroxy phosphoric acid

L. J. CSÁNYI and F. SOLYMOSI

(Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, University of Szeged)

Received November 26, 1955

Summary

The cerimetric method based on a selective reduction by arsenous acid, evolved originally by the authors for the investigation of the system H_2O_2 — H_2SO_4 was also successfully applied for the analysis of the systems H_2O_2 — CH_3COOOH and H_2O_2 — H_3PO_4 , respectively. The interfering action of phosphoric acid and phosphate ions, respectively, was eliminated in the system by the formation of aluminium phosphate complexes.

ДАННЫЕ К АНАЛИТИКЕ ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, IV.

Цериметрическое определение перекиси водорода и пероксисукусной кислоты,
а также перекиси водорода и перокси-фосфорных кислот в смеси

Л. И. ЧАНИ и Ф. ШОЛЬМОШИ

(Институт неорганической и аналитической химии Университета, г. Сегед.)

Поступило 26. ноября 1955.

Резюме

Разработанный авторами цериметрический метод для исследования системы $\text{H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{SO}_4$ и основывающийся на избирательном восстановлении, с успехом применяли для анализа систем $\text{H}_2\text{O}_2\text{—CH}_3\text{COOOH}$ и $\text{H}_2\text{O}_2\text{—H}_3\text{PO}_4$. Мешающее действие фосфорной кислоты, т. е. ионов фосфата устраняется образованием алюминиево-фосфатного комплекса.

László J. CsÁNYI }
Frigyes SOLYMOsi } Szeged, Beloiannisz tér 7.

PREPARATION OF ETHYLANILINE AND ITS DERIVATIVES BY VAPOUR PHASE ALKYLATION

GY. ZÖLLNER and J. MARTON

(Research Institute for Industrial Organic Chemistry and Plastics, Budapest)

Received May 12, 1956*

HOFMANN, in 1850, was the first to accomplish the synthesis of ethyl- and diethylaniline [1] in a liquid medium. In the manufacture of these two compounds the method using pressure and working in the liquid phase still rests on the principles established by HOFMANN. The first tentative tests for alkylations of aniline in the vapour phase were carried out by MAILHE and GODON [2], their researches dealing with the formation of methyl- and dimethylaniline. In their patent specification [3], however, a claim on the manufacture of ethylaniline was inserted as well. For a catalyst they specified aluminium oxide, the reactants were passed through it at temperatures between 325 and 400° C. In practice this method proved to be unsatisfactory. Amongst later investigations SUIKIN's work [4] on the alkylating properties of various catalysts is worthy to be remembered. The BERTRAND patent of 1940 [5] calls for lower temperatures (285—335° C) than those used before. From published records of the I. G. Farben-trust we gather [6] that in their Ludwigshafen-works a vapour phase process was used for the manufacture of dimethylaniline by alkylation with dimethyl-ether on a catalyst of aluminium oxide at 300° C. Experiments were carried out there with diethyl ether too, at 250° C. It should be mentioned that investigations on the ethylation of aniline with phosphoric acid catalysts were carried out by TUROVA-POLIAK and co-workers [7].

Since detailed reports bearing on the influence of different factors on the vapour phase ethylation of aniline could not be found, investigations were carried on in this laboratory with an aluminium oxide catalyst of established performance to supply the necessary information. This communication contains some results obtained during this work. The preparation of the aluminium oxide catalyst is fully described in a previous patent application [8]. For the identification of the several by-products formed during ethylations, secondary amine derivatives ethylated on the N-atom were prepared from amino ethylbenzene isomers.

On the catalyst, particle size and surface of which are given in the Experimental Part, aniline was ethylated first with ethyl ether, then with ethanol. Conversion values established at various temperatures and feed rates are shown

* Presented June 14, 1957 by Z. Csűrös.

Table I

Influence of the ethylating agent

1 mole aniline : 0,75 mole ether

1 mole aniline : 1,5 mole ethanol

Feed ml $\frac{1000 \text{ ml Al}_2\text{O}_3 \times \text{hr.}}{1000 \text{ ml Al}_2\text{O}_3 \times \text{hr.}}$	Temperature, °C	Composition of the aromatic fraction of product % w/w			Conversion (% of aniline) into		
		Aniline	Ethyl-aniline	Diethyl-aniline	Ethyl-aniline	Diethyl-aniline	Secondary + tertiary amine
1000	240	99	1	—	1	—	1
700	240	87	13	—	10	—	10
400	240	83	16	1	13	0,5	13,5
200	240	73	26	1	22	0,5	22,5
1000	256	71	28	1	24	0,5	24,5
700	256	65	33	2	28	1	29
400	256	54	43	3	38	2	40
200	256	37	58	5	53	3,5	56,5
1000	280	53	44	3	39	2	41
700	280	37	57	6	52	4	56
400	280	23	67	10	64	8	72
200	280	10	72	18	72	15	87

Feed ml $\frac{1000 \text{ ml Al}_2\text{O}_3 \times \text{hr.}}{1000 \text{ ml Al}_2\text{O}_3 \times \text{hr.}}$	Temperature, °C	Composition of the aromatic fraction of product % w/w			Conversion (% of aniline) into		
		Aniline	Ethyl-aniline	Diethyl-aniline	Ethyl-aniline	Diethyl-aniline	Secondary + tertiary amine
200	240	73	26	1	22	0,5	22,5
1000	256	76	24	—	20	—	20
700	256	67	32	1	27	0,5	27,5
400	256	60	38	2	32	1	33
200	256	38	58	4	53	3	56
1000	280	47	49	4	43	3	46
700	280	34	60	6	55	4	59
400	280	27	64	9	60	7	67
200	280	16	71	13	70	10	80

in Table I. Within the limits of experimental errors conversion values expressed as functions of the different parameters are the same both with ether and alcohol. This seems to show that in this instance ether and alcohol are equally efficient alkylating agents, therefore in the following only results obtained with alcohol will be discussed.

With rising alcohol : aniline mole-ratios, and at 286° C, the rate of transformation of aniline into ethyl- and diethyl-aniline increases, the transformation rate of aniline into alkylanilines showing an opposite tendency at the same time. In the range under observation, with the rise of mole-ratios the formation of ether from alcohol increases (see Fig. 1).

By Fig. 2 the influence of temperatures between 240 and 280° C is shown ; the alcohol : aniline mole-ratio being 1,5 and the feed rate constant.

The rise of temperature increases the conversion of aniline and alcohol into aniline derivatives. As a by-product, ether was formed in a constant ratio. Above 280° C interfering side-reactions were observed — primary, secondary and tertiary amines of molecular weights higher than those of aniline, ethylaniline, and diethylaniline formed in such quantities, that analytical control of the process

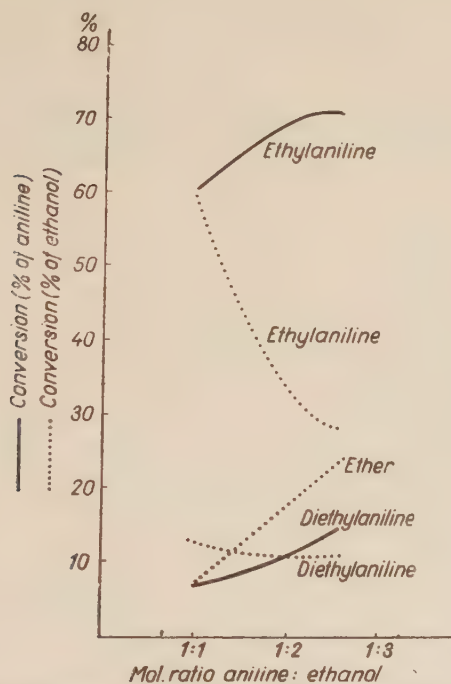


Fig. 1. The influence of mole-ratio. Feed 125 ml/1000 ml of $\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{hr}$. Temperature 268°C

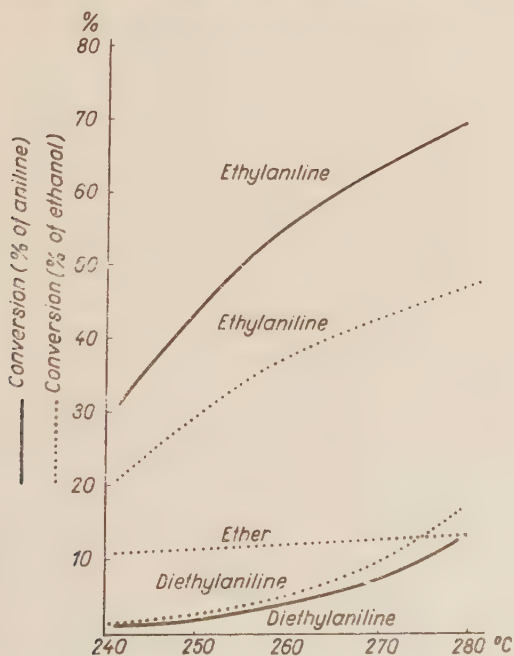


Fig. 2. Influence of temperature changes. Ethanol : aniline mole ratio 1 : 1,5. Feed 125 ml/1000 ml $\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{hr}$.

became difficult ; formation of ethylene occurred as well. In this temperature region side-reactions suppressing the formation of ethylaniline became more and more pronounced.

With a reaction mixture composed of 1 mole aniline and 1,5 mole alcohol, the role of space velocity was studied at 270° C. When through 1000 ml of the

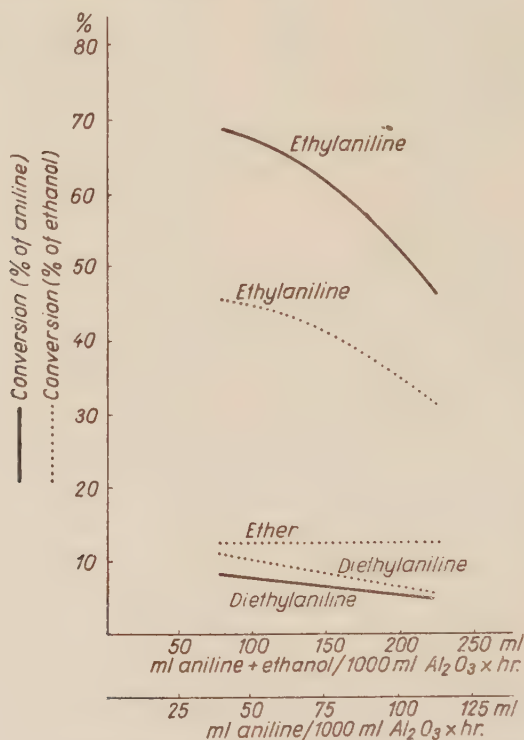


Fig. 3. Influence of variations in the feed rate. Ethanol : aniline mole ratio 1 : 1,5. Temperature 270° C

catalyst more than 125 ml of the mixture were passed per hour, ethyl- and diethylaniline formed in steadily decreasing quantities ; the quantity of ether did not change substantially (Fig. 3). Figs. 1, 2 and 3 represent the findings from about one hundred runs, and the marking of all the points is omitted, since the curves follow the experimental values with a maximum deviation of 3%.

Investigation of catalyst activity has shown a 7% diminution of ethylaniline formation within 1000 hours. By blowing air through the catalyst bed heated to 400° C it could be regenerated to its full initial activity.

In the analysis of the reaction products of the experiments dealt with until now, no account was taken of the ring-substituted aniline derivatives. In previous communications [8, 9] it was mentioned that the total quantity of ring-ethylated derivatives formed at temperatures lower than 280° C did not exceed 2%. The

exactness and reliability of the analytical methods [10] used in this work were not materially influenced by this quantity.

In an earlier report [8] the preparation of N-ethylamino-ethylbenzene isomers has been described. Table II displays further results concerning the

Table II
Ethylation of aminoethylbenzene isomers
(Feed 1 mole primary amine + 1,5 mole ethanol)

Feed ml. 1000 ml. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{hr.}$	Temperature, °C	Composition of amines formed % w/w			Conversion of initial amine to		
		a)	b)	c)	secondary amine	tertiary amine	secondary + tertiary amine
		primary	second-ary	tertiary			
o-aminoethylbenzene							
200	260	40	54	6	50	4,5	54,5
200	260	38	57	5	53	4	57
200	260	39	54	7	50	5,5	55,5
m-aminoethylbenzene							
125	275	16	68	16	68	14	82
215	275	20	64	16	65	14	79
215	275	17	67	16	67	14	81
p-aminoethylbenzene							
200	265	39	49	12	46	9	55
200	265	37	51	12	48	9	57
200	265	34	56	10	52	8	60

a) calcd. with mol. weight of aminoethylbenzene

b) calcd. with mol. weight of N-ethylamino-ethylbenzene

c) calcd. with mol. weight of N-diethylamino-ethylbenzene

ethylation with alcohol, of aminoethylbenzene isomers. Following the preparation of the N-ethylamino-ethylbenzene isomers the boiling point-vapour pressure correlations of pure secondary amines were established. Fig. 4 presents the results of these measurements. Conversion data on Tables I and II show that when using ether or alcohol for the alkylation of aniline, or else, when using alcohol

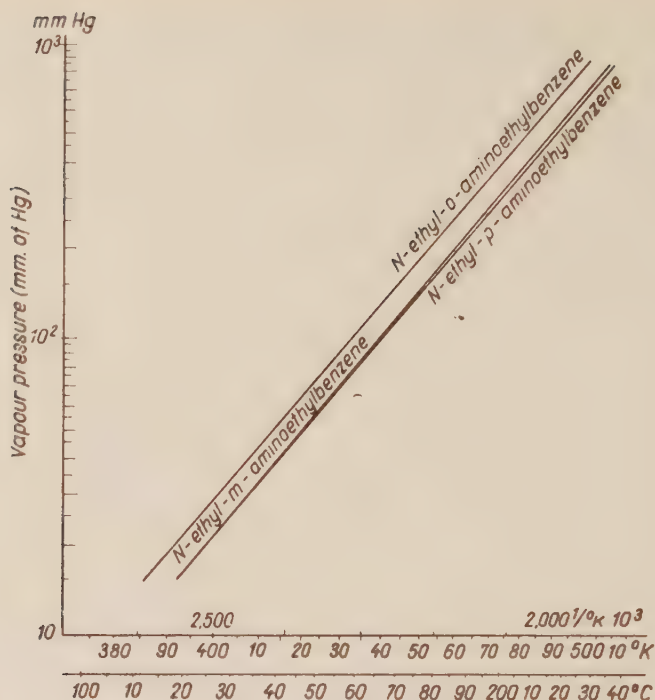


Fig. 4. Temperature—vapour pressure correlation of N-ethylamino-ethylbenzene isomers

for the ethylation of the three aminoethylbenzene isomers, reactions of similar velocities occur. This similarity suggests that a common rate-determining step might be proposed in both cases.* Measurements made for a more thorough investigation into the reaction mechanism will be published in a separate paper.

Experimental

The preparation of the aluminium oxide catalyst has been described in a patent application [8] previously referred to. The particle size of the catalyst used in the experiments varied between 5–6 mm, the surface of the catalyst was 290 square meters per gram (B. E. T. method).

Different reaction vessels were used for catalyst beds of 100 ml, 400 ml and 12 liters volume. One 100 ml reactor consisted of a 600 mm length of acid-resistant steel tube of 25 mm internal diameter, its upper pre-heating section being provided with a ceramic filling, its lower part with 100 ml of catalyst grains. The necessary heat was supplied by an electric furnace. This reactor was used for preliminary experiments and for the preparation of N-ethylamino-ethylbenzene isomers.

Another 100 ml reactor had an internal diameter of 20 mm and consisted of a stainless steel pipe of 1000 mm length. Its heating was effected by Dowtherm-A vapours condensing at the required temperature on the outer walls of the pipe. The upper part of the reactor held 100 ml of a ceramic filling to evaporate and pre-heat the reactants; into its lower part 100 ml of the catalyst were placed. The measurements, whereof the results are shown in Table I, were carried out in this reactor.

* Accounts on the kinetics involved were presented before the Conference on Physical Chemistry in Szeged, 1953.

With 400 ml of the catalyst, work was carried out in a stainless steel tube of 40 mm internal diameter and 700 mm length. This reactor served for measurements of activities after regenerations of the catalyst, and for investigations of different types of catalysts. Results represented by Figs. 1, 2 and 3 were arrived at when using a fourth reactor which was of a tubular heat-exchanger pattern, the outer walls of the tubes being heated by Dowtherm-A vapours condensing at the required process temperature. This reactor was charged with 12 liters of the catalyst. In a separate pre-heating chamber the reactants were brought to process temperature. The reactor was built out of 7 parallel contact tubes each of 45 mm internal diameter and 1200 mm length. Into these tubes thermocouple wells were placed coaxially, the thermocouples being movable so that temperatures could be measured at different levels.

Analytical

The reaction mixture was separated by distillation into an aromatic, a water + alcohol, and an alcohol + ether fraction. The analysis of the aromatic fraction was carried out following the method of SIGGIA [11]. Detailed description of the analytical procedure has previously been given [10]. Refractions were measured with an Abbe refractometer.

Amines subjected to ethylation

The applied technical grade aniline was purified by distillation to nearly 100% aniline content. 97–98% pure *o*- and *p*-amino-ethylbenzene could be obtained by BÉCHAMPS reduction of the technical grade nitro-ethylbenzene isomers. To obtain the *m*-isomer, acetophenone was converted [12] into nitroacetophenone, and through the intermediary amino-acetophenone [13, 14] *m*-amino-acetophenone hydrazone was prepared [15, 16, 17] and, finally, by a WOLFF–KIRSCHNER reduction [16, 18] *m*-amino-ethylbenzene was obtained.

It may be mentioned that according to Org. Synth. [12] the meta-nitration of acetophenone could be carried out by starting with two moles of this compound, dry ice being directly added thereto during mechanical stirring at 120 r. p. m. The reaction took 10 minutes to produce a yield of 63%.

Acetophenone hydrazone was decomposed with a 80% yield of *m*-amino-ethylbenzene, which seems to be far better than that of 50% in literature [17]. Therefore a more detailed description of our procedure can be of some value. In a 500 ml Claisen flask equipped with thermometer and cooler, pellets of potassium hydroxide (80 g) were measured. Potassium hydroxide was fused and amino-acetophenone hydrazone (200 g) added in 5 g portions. With the first portion of hydrazone, heating was kept up till coupled with the liberation of nitrogen the fused mass came to boil. At this moment external heating must be stopped. The reaction with the hydrazone having subsided, evolution of gas and boiling of the mass ended. Then a further portion of hydrazone was added, heating re-started and the process repeated. When the total quantity of hydrazone was added, the reacting capacity of the potassium hydroxide was exhausted and the *m*-amino-ethylbenzene formed was distilled at 214–218°. The crude distillate had a strong ammoniacal odour; it could be washed out with water with difficulty, therefore it was found advisable to purify it by further distillation when a 100% pure primary amine of molecular weight 121 was obtained in an 80% yield.

N-ethyl-*o*-aminoethylbenzene. Its preparation and purification was carried out as reported previously [8]. $d_4^{20} = 0,9440$; $n_D^{20} = 1,5400$; *m. p.* = –34°; *b. p.* 760 mm = 225,7°. Temperature-vapour pressure diagram, see Fig. 4. By the SIGGIA method the product was shown to be a 98% pure secondary amine of molecular weight 149. It is a yellowish transparent fluid, of a faint odour. 0,1 mole of the free amine was acetylated by boiling with 1 mole of acetic acid anhydride for two hours. Excess acid having been driven off at 17 mm Hg, the acetyl derivative was distilled at 144–145°, the distillate solidifying at 8,5–9°. Yield 90%. The acetyl derivative could not be purified by recrystallization because out of all the solvents used it separated as an oily mass. The acetyl derivative could not be hydrolyzed by boiling with a 20% hydrochloric acid solution for several hours. N-ethyl-*o*-aminoethylbenzene was treated with 4-methylbenzenesulfonic acid chloride (tosyl chloride), and with 2-chloro-1,3,5-trinitrobenzene (picric acid), but no crystalline product could be obtained.

N-ethyl-*m*-aminoethylbenzene. Its preparation and purification was carried out as reported previously [8]. $d_4^{20} = 0,9336$; $n_D^{20} = 1,5391$; *b. p.* 760 mm = 234,1° C; *m. p.* could not be measured. Temperature-vapour pressure diagram see Fig. 4. By the Siggia method [11] the purity of the product was found to be 97%. A yellowish transparent fluid with a faint odour. Its acetyl derivative was prepared in the same way as that of the *o*-isomer. At a pressure of 17 mm Hg the acetyl derivative distills at 145–146° C, the distillate solidifies at temperatures between –3,5 and 2,5° C; yield is 90%. Attempts to recrystallize and prepare crystalline tosyl

or picrate derivatives were not successful. When boiled with a 20% hydrochloric acid for 7 hours, the acetyl derivative hydrolysed; with sodium hydroxide the amine was set free. Steam-distilled and dried, a product with a boiling point and refractive index identical with those of the initial N-ethyl-m-aminoethylbenzene was obtained.

N-ethyl-p-aminoethylbenzene. Prepared and purified as reported previously [8]. $d_4^{20} = 0,9330$; $n_D^{20} = 1,5379$; m. p. $= -52^\circ \text{C}$; b. p. 760 mm $= 234,7^\circ$. Temperature-vapour pressure diagram see Fig. 4. By the SIGGIA method [11] the product proved to be a 99% pure secondary amine of molecular weight 149. It is a transparent fluid of a strong anis oil odour and of greenish yellow tint. The acetyl derivative was prepared in the same way as that of the o-isomer. Distillation at a pressure of 17 mm Hg at 151–152° gave a product solidifying at 18–20°. Yield 90%. Attempts to recrystallize and convert into tosyl or picrate derivatives were not successful. Boiling for 7 hours with 20% hydrochloric acid effected hydrolysis; the amine was liberated from the hydrolysate by sodium hydroxide. Steam distillation gave a product with a retractive index and boiling point identical with those of the initial N-ethyl-p-aminoethylbenzene.

The work was carried out in the laboratories of this Institute, in the years 1952–1954. Our thanks are due to Mr. L. MÁRKUS, head research officer, and to Mr. A. KAYSER for the analyses; to Mr. A. TÁTRAALJAI for the preparation of the catalysts; to Mr. K. KISS for experiments on pilot plant scale; and to Mrs. J. SERE, Mr. K. HUSZTI and Mr. F. TASNÁDI for their co-operation in laboratory experiments.

Summary

The ethylation of aniline with ethanol, in the gas phase and under atmospheric pressure, on aluminium oxide catalyst, was investigated. The higher the aniline: alcohol mole-ratio and the higher the temperatures, the more ethyl- and diethylaniline are formed. By increasing the space velocity of the reactants their conversion is adversely affected. The effects mentioned are illustrated by diagrams. It was found that aniline is alkylated to an identical degree both by ethanol and by ethyl ether. The ethylation of amino-ethylbenzenes was also investigated. The rate of ethylation in these cases proved to be similar to the rate of ethylation of aniline. The correlations of boiling points and pressure for the N-ethyl-aminoethylbenzene isomers prepared are presented by diagrams. Several of the physical characteristics are given. The yield of m-aminoethylbenzene prepared for purposes of the present experiments substantially increased by a slight modification of the known method.

LITERATURE

1. A. V. HOFMANN: Ann. **74**, 9 (1850).
2. A. MAILHE and F. GODON: Compt. Rend. **166**, 467 (1918).
3. A. MAILHE and F. GODON: French Patent 23891—31 (VIII/1918).
4. N. I. SUIKIN, A. A. BALANDIN and F. T. DÜMOV: Ж. Общ. Хим. (J. General Chem.) **4**, 1451 (1934);
N. I. SUIKIN, A. N. BITKOVA and A. F. ERMILINA: Ж. Общ. Хим. (J. General Chem.) **6**, 774 (1936).
5. X. BERTRAND: French Pat. 865209 (1940).
6. FIAT Rep. 1313.
7. M. B. TUROVA-POLIAK, N. V. BORUNOVA and E. S. SEMENOVA: Ж. Общ. Хим. (J. General Chem.) **23**, 1024 (1953).
8. J. MARTON, GY. ZÖLLNER and Á. TÁTRAALJAI: Hung. Pat. 142977 (1953).
GY. ZÖLLNER and J. MARTON: Magyar Kém. Foly. **61**, 376 (1955).
9. ZS. LAURENCSIK: B. Sc. Thesis, 1954.
10. L. MÁRKUS: Determination of alkyl aryl amines in the presence of one another (in Hungarian) (Szerves Vegyipari Kutató Intézet, 6. sz. kiadvány, Budapest) 1954.
11. S. SIGGIA, J. G. HANNA and I. R. KERVENSKI: Anal. Chem. **22**, 1295 (1950).
12. Org. Synth. **2**, Vol. p. 434.
13. BEILSTEIN: **14**, Bd. 45.
14. A. RUPE and G. BRAUN: Ber. **34**, 3522 (1901).
15. BEILSTEIN: **11—12** I. Erg. Bd. S. 468.
16. G. LOCK and K. STACH: Ber. **76**, 1252. (1943).
17. F. MAYER and F. K. ENGLISH: Ann. **417**, 84 (1918).
18. R. ADAMS: Organic Reactions, Vol. IV., 1948. 378.

HERSTELLUNG VON ÄTHYLANILIN UND SEINER DERIVATE MITTELS KATALYTISCHER ALKYLIERUNG IN DER DAMPPHASE

GY. ZÖLLNER und J. MARTON

(Forschungsinstitut für die Organische Chemische und Kunststoff-Industrie, Budapest)

Eingegangen am 12. Mai 1956

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die Äthylierung von Anilin mit Äthylalkohol auf Aluminiumoxyd-Katalysator in der Dampfphase unter atmosphärischem Druck untersucht. Mit einem vergrößerten Molverhältnis Anilin—Alkohol und bei erhöhter Temperatur ergaben sich größere Mengen an Äthyl- bzw. Diäthylanilin. Wenn jedoch die Durchströmungsgeschwindigkeit der reagierenden Komponenten durch den Katalysator erhöht wurde, verminderte sich das Maß der Umsetzung. Die hier geschilderten Einwirkungen sind graphisch dargestellt. Es wurde bestätigt, daß Äthyläther und Äthylalkohol in einem gleichen Maße fähig sind Anilin zu alkylieren.

Bei der Untersuchung der Äthylierung von Aminoäthylbenzol-Isomeren fanden Verfasser, daß diese Reaktionen eine der bei der Äthylierung des Anilins beobachteten ähnliche Geschwindigkeit besitzen. Die Funktion Siedepunkt-Druck der dargestellten N-Äthylamino-äthylbenzol-Isomeren sind graphisch dargestellt, und andere physikalische Parameter dieser Verbindungen werden auch beschrieben. Bei der Herstellung des in den Versuchen benötigten m-Aminoäthylbenzols wurde durch gewisse Änderungen der bekannten Methoden eine wesentliche Erhöhung der Ausbeute erreicht.

ПОЛУЧЕНИЕ ЭТИЛАНИЛИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИМ АЛКИЛИРОВАНИЕМ В ПАРОВОЙ ФАЗЕ

ДЬ. ЦЕЛЛНЕР и Й. МАРТОН

(Исследовательский институт органической химии, г. Будапешт.)

Поступило 12. мая 1956.

Резюме

Авторы изучали этилирование анилина, проводимое этиловым спиртом на катализаторе из окиси алюминия, при атмосферном давлении в паровой фазе. При увеличении молярного отношения анилина и спирта, и повышении температуры увеличивалось и количество образовавшегося этил- и диэтиланилина. При увеличении пространственной скорости реагирующих компонентов степень превращения уменьшалась. Указанные эффекты авторы изображают на диаграммах. Установили, что этанол и этиловый эфир в одинаковой степени пригодны для алкилирования анилина. Кроме этого изучали также и этилирование аминоктилбензолов. В этих случаях скорость этилирования была похожей к скорости этилирования анилина. Связь между точками кипения и давлением для изомеров полученного N этиламиноэтилбензола изображена на диаграммах. Приводят кроме этого несколько физических параметров. Выход необходимого для приведенных исследований m-аминобензола удалось им в значительной степени повысить некоторым видоизменением известного метода получения.

Gyula ZÖLLNER
József MARTON

} Budapest VIII. Stáhly utca 13.

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE REVERSIBILITÄT DES REDOXSYSTEMS TRIPHENYLTETRAZOLIUMCHLORID/FORMAZAN

B. JÁMBOR

(Pflanzenphysiologisches Institut der L. Eötvös Universität, Budapest, und Medizinisches Chemisches Institut der Palacky Universität, Olomouc, Tschechoslovakei)*

Eingegangen am 16. Mai 1956**

Das Triphenyltetrazoliumchlorid (TTC) und dessen einzelne Derivate erfuhr in den letzten Jahren infolge ihrer vorteilhaften Eigenschaften gegenüber anderen Redoxfarbstoffen in der Biologie als Wasserstoffakzeptoren von Dehydrogenasen eine große Verbreitung. Man verwendet sie mit Erfolg zum quantitativen und qualitativen Nachweis von Dehydrogenasen in Homogenaten, in aus unversehrten Zellen bestehenden Suspensionen und in Geweben, ja sogar auch *in vivo*. Außerdem verwendete man sie auch zur Messung von Zuckerarten nebeneinander, zur Entwicklung von Zuckerchromatogrammen und zur Bestimmung von C-Vitamin. Die Literatur der Chemie der Tetrazoliumverbindungen bzw. ihrer biologischen Anwendung wurde schon früher zusammengefaßt [1–5].

Infolge dieser großen biologischen Verbreitung des TTC ist es natürlich, daß man schon in der ersten Zeit seiner Verwendung bestrebt war, sein Redoxpotential zu bestimmen. Die Frage erschwerte der Umstand, daß die zu rotem, wasserunlöslichem Formazan (TF) erfolgte Reduktion sich unter den angewendeten Bedingungen als irreversibel erwies und somit konnte von einem wahren Redoxpotential gar keine Rede sein. Die Irreversibilität wurde auch durch die präparativen Erfahrungen der organischen Chemie bestätigt: die Reduktion des TTC ist leicht, dagegen die Oxydation des TF nur mit sehr starken Oxydationsmitteln durchführbar. Infolgedessen war die elektrometrische Redoxpotentialbestimmung erfolglos [6]; man erhielt, anstatt der den verschiedenen Verhältnissen der oxydierten und reduzierten Form entsprechenden, auf der bekannten Redox-Kurve liegenden Werte, veränderliche und ungewisse Daten.

Man mußte sich also mit der mittels Indikatoren vorzunehmenden Bestimmung des sogenannten »scheinbaren Reduktions-Potentials« begnügen [6, 7]. Der Wert desselben ergab sich in einer auf ungefähr pH 6 eingestellten Lösung als $-0,08$ V mit der n-H₂ Elektrode verglichen [6].

* Verfasser hat im Januar 1955 im letztgenannten Institut als Gast gearbeitet; er ist dem Leiter des Instituts, Professor F. SANTAVY und seinen Mitarbeitern besonderen Dank schuldig, nachdem sie bei Behebung der im Laufe der Arbeit aufgetauchten Schwierigkeiten weitgehende Hilfe leisteten.

** Vorgelegt von J. PROSZT am 14. Juni 1957.

In dem seither verstrichenen mehr als einen Jahrzehnt schien diese Frage als erledigt, bis dann der Verfasser dieser Zeilen mittels polarographischer Untersuchungen feststellte, daß in stark alkalischem Medium das System TTC/TF sich als reversibel zeigt [8], weil das Gemisch 1 : 1 des TTC und TF eine einzige zusammenhängende Stufe ergibt. Dies wurde durch die Beobachtung unterstützt, daß gewisse, im neutralen Medium sich nur unter Einwirkung von Licht abspielende Reaktionen in alkalischem Medium spontan und auch im Finstern verlaufen [9, 10]. Als Grund der Irreversibilität wurde angenommen, daß es die Aktivierungsenergie sei, die durch die Lichtenergie besiegt wird und bei Zunahme des pH Wertes des Mediums abnimmt.*

Gestützt auf diese Arbeiten entstand der Gedanke, obige Vorstellung durch Versuche zu bestätigen bzw. festzustellen, wie sich der Ablauf der Redoxpotential — pH Funktion gestalten würde, wenn z. B. durch ein »ideales Enzym« die Aktivierungsenergie beseitigt würde. Auch konnte man hoffen, daß unter den, die Reversibilität sichernden Bedingungen es gelänge, mit Hilfe des TTC/TF Systems auch die typische potentiometrische Kurve zu gewinnen. In unsere Arbeit haben wir auch die, bei Reversibilitäts-Untersuchungen gut bewährte Oszillo-Polarographie einbezogen.

Beschreibung der Versuche

1. Methoden

Die polarographischen Untersuchungen haben wir mit einem Polarograph System HEYROVSKY, Type V 301, Fabrikat Zbrojovka, Brno durchgeführt. Weil wir bei verschiedenen Temperaturen polarographieren wollten, benutzten wir ein zur Wasserdurchströmung geeignetes Gefäß [11]; als Gegenelektrode diente eine Normal-Kalomel Elektrode, welche wir durch eine KCl—Agarbrücke mit der polarographierten Lösung in Verbindung setzten, und deren Temperatur stets auf 20° C gehalten wurde.

Die polarographierten Lösungen enthielten 50% Äthylalkohol, um das Formazan in Lösung zu halten. Die pH Werte stellten wir mit BRITTON—ROBINSON Puffer bzw. mit NaOH ein und sie wurden mit —H₂ Elektrode in den polarographierten Lösungen gemessen. Zur möglichst genauen Bestimmung der Halbstufen-Potentiale (zwecks Vermeidung des Diffusionspotentials und anderer Störungen) polarographierten wir in jeder einzelnen Grundlösung auch Thallium, dessen Halbstufenpotential von der Zusammensetzung und Temperatur der Lösung ziemlich unabhängig ist [12, 13]: bezugnehmend auf die n-Kalomel Elektrode —0,5 V. Mit den erhaltenen Differenzen haben wir bei Konstruktion der $\pi \frac{1}{2}$ — pH Kurven die Halbstufenpotentiale des TTC und TF berichtet.

Die Meßreihen der potentiometrischen Kurven führten wir ebenfalls in dem schon erwähnten, ummantelten Gefäß durch, in welches wir das Wasser gewünschter Temperatur auch hier, wie bei den polarographischen Messungen, aus einem Ultrathermostat strömen ließen. Beim Potentiometrieren wurde anstatt einer tropfenden Hg-Elektrode eine glatte Pt-Elektrode verwendet und die Messungen unter N₂ Atmosphäre vorgenommen. Die entgegen der Normal-Kalomel-Elektrode gezeigten Potentialwerte des Pt haben wir mit einem elektronischen pH Messer (ungarischen EMG Fabrikats) bestimmt. Die potentiometrischen Messungen führten wir in 80%igem Alkohol, bei 70° durch und haben hierbei als Mediator $5 \cdot 10^{-5}$ M Indigo-disulfonat verwendet.

Die oscillo-polarographischen Aufnahmen wurden in 0,8 n KCl und 0,1 M BRITTON—ROBINSON Puffer enthaltender wässriger Lösung mit 10^{-3} M TTC gemacht, und zwar mit einem »Polaroskop«, System HEYROVSKY—FOREJT, tschechischer Herkunft. Als Elektrodengefäß benutzten wir eine, in Wasser getauchte HEYROVSKYSche Strömungs-Elektroden-Zelle. Die Temperatur des Wassers wurde mittels eines Regulators konstant gehalten. Die $dv/dt = f(v)$ Funktionen sind auf Röntgen-Filmen photographiert worden.

2. Polarographische Untersuchungen

Die Polarogramme des Gemisches 1 : 1 von TTC und TF bei verschiedenen pH Werten zeigt Abb. 1. Diese Aufnahmen wurden, zwecks Gewinnung schönerer Polarogramme nicht in 50, sondern 80%igem Alkohol gemacht, um größere TTC und TF Konzentration anwenden zu können. Aus der Abbildung ist ersichtlich, daß in stark alkalischem Medium die kathodischen

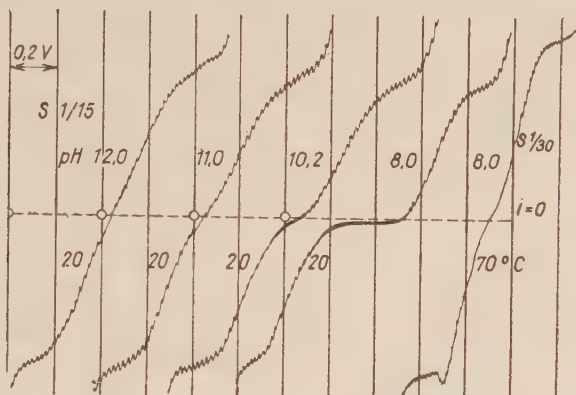


Abb. 1. Polarogramme von $4 \cdot 10^{-4}$ M TTC + $4 \cdot 10^{-4}$ M TF, in 80%igem Alkohol, bei verschiedenen pH-Werten

und anodischen Stufen schon beinahe zusammenschmelzen. Das Halbstufenpotential der beiden Stufen entfernt sich bei Abnahme der Alkalität allmählich voneinander, an den Polarogrammen der Abb. 1 wächst dieser Potentialunterschied von 150 auf 600 mV. Das letzte Polarogramm der Abb. 1 zeigt, daß sich die beiden Stufen bei höherer Temperatur wieder nähern.

Nach diesem Vorversuch, die möglichst genaue Einstellung bzw. Bestimmung der pH Werte und der Halbstufenpotentiale anstrebbend, fertigten wir in 50%-igem Alkohol sehr viele Polarogramme an, bei verschiedenen pH Werten und Temperaturen, sowohl mit TTC und mit TF, sowie zur Kontrolle der Potentiale auch mit Tl. Die an den Polarogrammen festgestellten Halbstufenpotentiale als Funktion der Temperatur und als Funktion des pH veranschaulichen in Abb. 2 und 3 die mit kontinuierlichen Linien gezeichneten Kurven. (Die in Abb. 3 mit Strich—Punkt-Linie dargestellte Kurve ist das Ergebnis einer Konstruktion, wovon später die Rede sein wird.)

Laut Abb. 2 sind bei $\text{pH} = 9,4$ die Halbstufenpotentiale des Elektrodenprozesses $\text{TTC} \rightarrow \text{TF}$ und $\text{TF} \rightarrow \text{TTC}$ bei 20°C Temperatur um etwa 450 mV voneinander entfernt. Durch Erhöhung der Temperatur verändert sich das Reduktionspotential des TTC in kleinerem Maße, das Oxydationspotential des TF anfangs rapid, über 30° logarithmisch. Die Veränderung haben wir wegen des nahen Siedepunktes des Alkohols nur bis 70° beobachtet. Bei dieser Temperatur (bei 9,4 pH) war die Entfernung der beiden Stufen nur mehr 100 mV. Die Bedingung der vollen Reversibilität, daß nämlich die Oxydation und die Reduktion bei gleichem Potential vor sich gehe, wäre offensichtlich durch eine weitere Temperaturerhöhung erreichbar. Wegen der technischen Schwierigkeiten dieses Vorge-

hens haben wir die, bei 70° aufgenommenen Potential/pH-Kurven bis zu deren Schnittpunkte verlängert bzw. extrapoliert. Der Potentialwert dieses Punktes *A* beträgt 0,43 V und der Schnidepunkt tritt bei 100° auf. Dieser Schnittpunkt

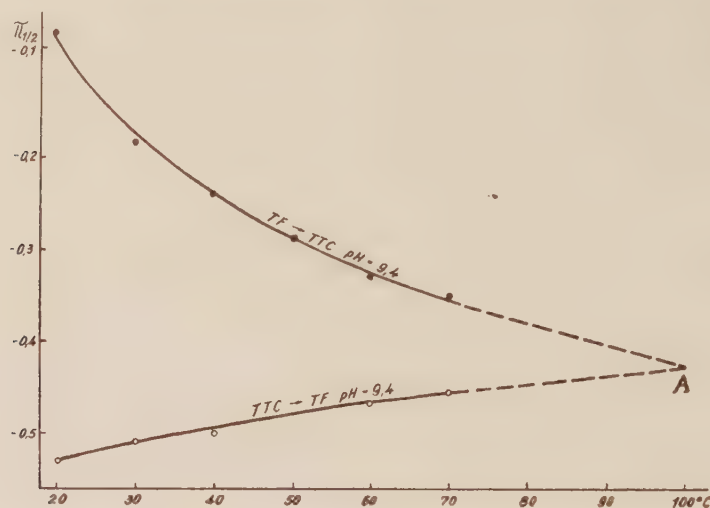


Abb. 2. $\pi_{1/2}$ -Werte von TTC und TF, bei pH 9,4, in 50%igem Alkohol aus bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Polarogrammen

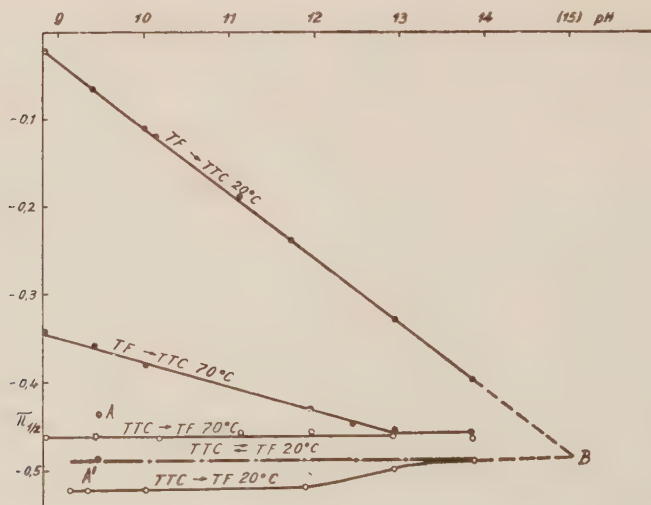


Abb. 3. $\pi_{1/2}$ -Werte von TTC und TF, als Funktion des pH-Wertes, in 50%igem Alkohol

der Potential/Temperatur-Kurven der Reaktion $\text{TTC} \rightarrow \text{TF}$ bzw. $\text{TF} \rightarrow \text{TTC}$ bedeutet, daß bei pH 9,4 und 100° C das System reversibel ist, dessen Redoxpotential $-0,43$ V beträgt. Diese Feststellung ist natürlich zwischen jenen Gren-

zen gültig, zwischen denen die auf der Abbildung durch Strichellinie gezeichnete Extrapolation berechtigt ist.

Die Extrapolation wurde im Falle der Kurve TTC→TF geradlinig durchgeführt. Im Falle der Kurve TF→TTC dagegen — vielleicht aus überflüssiger Vorsicht — wurde die E empirische Gleichung des Kurvenablaufes unter 70° zur Basis genommen, weil sie von der Geraden stark abweichend verläuft. Die gemessenen Werte dieser Kurve erfüllen die folgenden zwei empirischen Gleichungen :

$$V = -0,654 + 0,655 \cdot \log t \quad \text{bzw.} \quad V = \frac{0,0508 \cdot t - 0,841}{0,0956 \cdot t + 1}$$

Die, auf Grund dieser Gleichungen auf 80, 90 und 100° C extrapolierten Werte sind folgende :

$t, ^\circ\text{C}$	V_1	V_2	$\frac{V_1 + V_2}{2}$
80	—0,40	—0,37	—0,39
90	—0,43	—0,39	—0,41
100	—0,46	—0,40	—0,43

Wir müssen dabei betonen, daß den, zum Grunde genommenen empirischen Gleichungen keine exakte physikalische Bedeutung zugeschrieben werden kann, da die Gesetzmäßigkeit des Kurvenablaufes unbekannt ist. Die sich daraus ergebende Unsicherheit wird durch den Umstand beträchtlich vermindert, daß der Ablauf der Kurve bei höheren Temperaturen schon praktisch geradlinig erscheint, daher kann die obige Methode der Extrapolation keinen wesentlichen Fehler verursachen.

Abb. 3 zeigt bei 20° und 70° das Potential der beiden Reaktionen als Funktion des pH. Bei 20° ist das Halbstufenpotential des TTC vom pH-Wert des Mediums beinahe unabhängig, hingegen jenes des TF weist mit dem pH-Wert einen

eine gerade Linie beschreibenden, engen Zusammenhang auf : $\frac{d\pi^{1/2}}{dpH} = 75 \text{ mV.}$

Bei dem größten untersuchten pH-Wert, bei 13,8 ist die Entfernung der beiden Potentiale nur mehr 90 mV, entgegen dem bei pH 9 beobachteten etwa 0,5 V. Die 90 mV Entfernung genügt schon dazu, daß beide Stufen zusammenfließen, sie bedeutet aber noch keine totale Reversibilität. Hierzu müßte der pH-Wert, wie die Abb. zeigt, noch weiter über 14 erhöht werden. Dies ist aber im gegebenen Falle kaum möglich, weswegen wir auch diese Frage durch Extrapolierung lösen. Der Schnittpunkt $/B/$ der in der Abbildung mit Strichellinie verlängerten Kurven zeigt — wieder nur innerhalb der berechtigten Extrapolationsgrenzen —, daß das TTC⇌TF System bei 20° und bei etwa pH 15 vollständig reversibel wird und der Wert seines Redoxpotentials unter diesen Bedingungen —0,48 V beträgt. Die Abb. veranschaulicht weiterhin, daß das Reduktionspotential des

TTC schon von pH 13 aufwärts diesen Wert besitzt, über pH 13 spielt die Aktivierungsenergie bei der Reduktion keine Rolle mehr. Ein Teil der gesuchten E_0/pH -Kurve des $\text{TTC} \rightleftharpoons \text{TF}$ Systems ist somit bereits vorhanden: über pH 13.

Bei 70° treffen sich die beiden $\pi_{1/2}$ -pH-Kurven schon bei pH 13 und laufen weiter konform. Der Potentialunterschied des waagerechten reversiblen Teils der bei 70° und 20° erhaltenen Kurven ergibt den Temperaturkoeffizienten des Redoxpotentials des $\text{TTC} \rightleftharpoons \text{TF}$ Systems, jedenfalls mit der Gültigkeit zwischen pH 13 und 14. Vorausgesetzt, daß dieser Koeffizient sich mit dem pH-Wert des Mediums nicht wesentlich verändert, kann man auf Grund des extrapolierten A Punktes aus Abb. 2 einen entfernten Punkt der E_0/pH -Kurve konstruieren: in Abb. 3 ist der Unterschied des Redoxpotentials zwischen 20° und 70° etwa 30 mV; zwischen 20° und 100° beträgt er 50 mV. In diesem Verhältnis muß der Wert des A Punktes in negativer Richtung verschoben werden, um dessen Wert von 100° auf 20° gültig zu machen. So erhalten wir den A' Punkt der Abb. 3. Bei 20° und pH 9.4 beträgt somit das Redoxpotential des aktivierungsenergiefreien Systems -0,48 V. Wenn man diesen Punkt mit dem waagerechten Teil der $\text{TTC} \rightarrow \text{TF}$ Kurve verbindet, bekommt man den gesuchten, mit strichpunktierter Linie veranschaulichten Zusammenhang bei 20°, pH 9 bis 14.

Bei niedrigen pH-Werten ist unsere Methode leider nicht anwendbar, weil einerseits die TTC Stufe mit der die weitere Reduktion zeigenden 2. Stufe verschmilzt und deshalb nicht genau gemessen werden kann; andererseits verschiebt sich die TF Oxydationsstufe in positiver Richtung und verschmilzt mit dem, die anodische Auflösung des Hg anzeigenden, Kurventeil und kann gleichfalls nicht bewertet werden.

Über den weiteren Verlauf der E/pH -Kurve stehen uns deshalb keine sicheren Angaben zur Verfügung. Der Umstand allerdings, daß die $\pi_{1/2}$ -Kurve der Reduktion $\text{TTC} \rightarrow \text{TF}$ bei $\text{pH} < 8$ aus dem waagerechten Verlauf in eine Neigung von 30 mV/pH übergeht, macht es wahrscheinlich, daß sich auch der übrige Teil der E/pH -Kurve ähnlich verhält. Dies ist um so wahrscheinlicher, weil, falls die E/pH -Kurve auch bei $\text{pH} < 9$ waagerecht verlaufen würde, sie die $\pi_{1/2}/\text{pH}$ -Kurve der Reaktion $\text{TTC} \rightarrow \text{TF}$ bald kreuzen würde, das heißt, die aktivierungsenergiefreie Reaktion würde eine größere Energie beanspruchen, als die mit Aktivierungsenergie belastete Reaktion $\text{TTC} \rightarrow \text{TF}$; das wäre offensichtlich ein Absurdum. Unsicher bleibt nur die Frage, bei welchem pH-Wert die E/pH -Kurve sich zu neigen beginnt.

Den Ablauf der $\pi_{1/2}$ -Kurven (Abb. 4) haben wir auf Grund der Versuchsangaben unserer vorigen Mitteilung [8] und der vorliegenden Arbeit festgelegt. Unsere vorliegenden Versuchsangaben erhielten wir aus Polarogrammen, die in 50% alkoholischer Lösung aufgenommen wurden. Dieser Umstand verursacht eine Verschiebung der $\pi_{1/2}$ -Werte um etwa 0,1 V, verglichen mit denjenigen, die in

Wasserlösung erhalten wurden. Auf Abb. 4 wurde dieser Umstand berücksichtigt: diese Werte beziehen sich auf Wasserlösung.

Es muß noch erwähnt werden, daß die Reihenfolge des 1. und 2. Schrittes der Reduktion des TTC bei pH 6 wechselt. Diese Feststellung gründeten wir in unserer früheren Mitteilung bloß auf polarographische Versuchsdaten, seitdem haben wir aber auch andere Versuche zu Ende geführt, deren Ergebnisse diese Meinung unterstützen. Darüber wird an anderer Stelle berichtet.

Das Waagerechtwerden der E_0/pH Kurve bei $pH > 9$ läßt vermuten, daß unter diesen Bedingungen schon kein Proton in der Elektrodenreaktion teil-

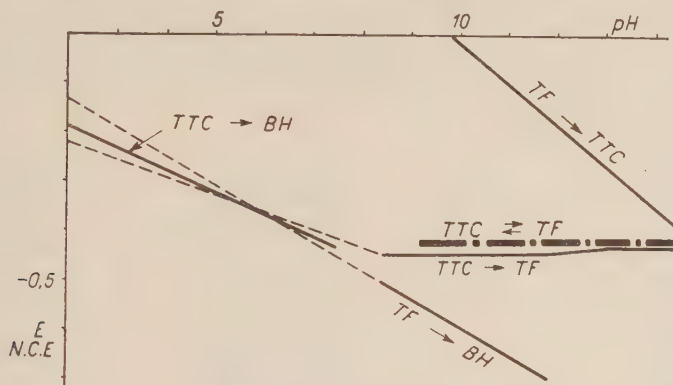


Abb. 4. Reduktions-, Oxydations- und Redoxpotential-Werte des Systems TTC/TF, als Funktion des pH-Wertes, in Wasser, bei 20°. Die ausgezogenen Kurven wurden auf Grund von Versuchsdaten, die Kurven mit gestrichelten Linien durch Extrapolation konstruiert

nimmt, das heißt, das mit dem Stickstoffatom in Stellung 3 verbundene Wasserstoffatom wird durch Na ersetzt und dieses dissoziiert. Wir haben versucht, das Formazan in alkoholischer Lösung mit KOH zur Feststellung des pK-Wertes potentiometrisch zu titrieren; leider erhielten wir keine auswertbare Kurve. Das scheint darauf hinzuweisen, daß die Dissoziation nicht dem Formazan, sondern einem sich während der Reduktion intermediär bildenden labilen Zwischenprodukt zuzuschreiben ist. Auch diesbezüglich sind weitere Versuche im Gange.

3. Potentiometrische Messungen

Nachdem es gelungen ist im Vorstehenden solche Versuchsbedingungen zu finden, bei denen das System $TTC \rightleftharpoons TF$ als reversibel erscheint, war zu erwarten, daß bei Einhaltung dieser Bedingungen die in verschiedenen Proportionen hergestellten Mischungen des TTC und TF die durch die NERNST-Formel angegebene potentiometrische Kurve ergeben. Zwecks Förderung der schnellen Einstellung der Potentiale haben wir zu der $TTC + TF$ Lösung von $10^{-3} M$ Konzentration auch $5 \cdot 10^{-5} M$ Indigodisulfonat als Mediator beigegeben. Die hieraus entstehende Abweichung haben wir bei Angabe der Konzentrationen in Korrektion genommen. Die Potentialwerte stellten sich nach 1–2 Minuten ein und erschienen stabil.

Abb. 5 zeigt die Potentialwerte von verschiedenen Gemengen von TTC und TF, in auf pH 13 eingestelltem 80%igem Alkohol, bei 70°. Der Inflexionspunkt der Kurve ist bei $-0,435$ V. Dieser Wert stimmt mit dem entsprechenden Wert der in Abb. 3 bei 70° erhaltenen Kurve überein.

Die gefundenen Werte der Abb. 5 stimmen mit der, auf Grund des Inflexionspunktes aus der NERNSTschen berechneten, theoretischen Kurve gut überein.

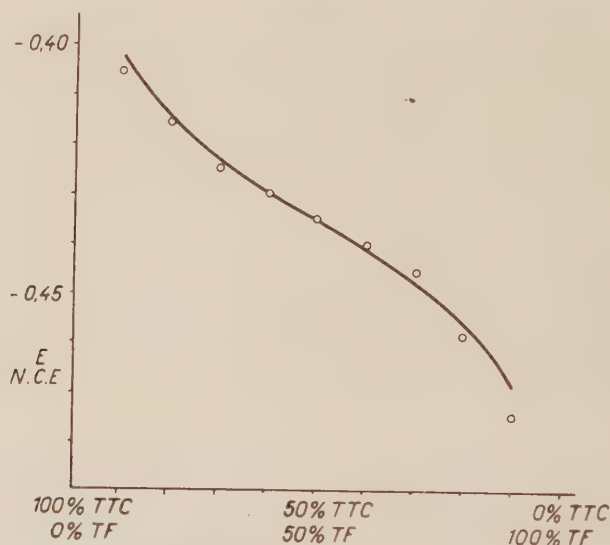


Abb. 5. Redoxpotential des Gemisches TTC + TF verschiedener Proportion bei pH 12, in 80%igem Alkohol, bei 70° C, in Anwesenheit von $5 \cdot 10^{-5}$ M Indigodisulfonat als Mediator. Gesamtkonzentration von TTC + TF: 10^{-3} M

Diese Kurve ist unter Voraussetzung eines 2-elektronigen Prozesses ohne Semichinonbildung gezeichnet worden und die Placierung der gefundenen Werte beweist, daß wir es eben mit einem solchen System zu tun haben. Die kleinen Abweichungen von der theoretischen Kurve entstehen unseres Erachtens aus der Ungewißheit der Konzentrationsverhältnisse, weil die verwendeten Substanzen nicht 100%ig waren.

4. Polaroskopische Untersuchungen

Abb. 6 zeigt die, bei verschiedenen pH-Werten und Temperaturen verfertigten $dV/dt = f(v)$ Kurven, die im methodischen Teil mitgeteilt wurden. Anhand derselben können wir nachfolgende Feststellungen machen:

Vorausgesetzt, daß der TTC \rightleftharpoons TF Elektrodenreaktion an den Oscillogrammen links der erste Einschnitt entspricht, scheint bei 20° schon bei dem Wert pH 8 dieser Prozeß reversibel zu sein; auf dem Anoden- (unteren) und

Katoden- (oberen) Teil der Kurve sind die der Formazanbildung entsprechenden Einschnitte einander gegenüber, d. h. sie stehen an gleichen Potentialwerten. Auch ihr Flächeninhalt ist beiläufig dersebe. Die übrigen Einschnitte der Kurve sind nicht symmetrisch, dies weist auf die Irreversibilität der Elektrodenprozesse negativeren Potentials hin.

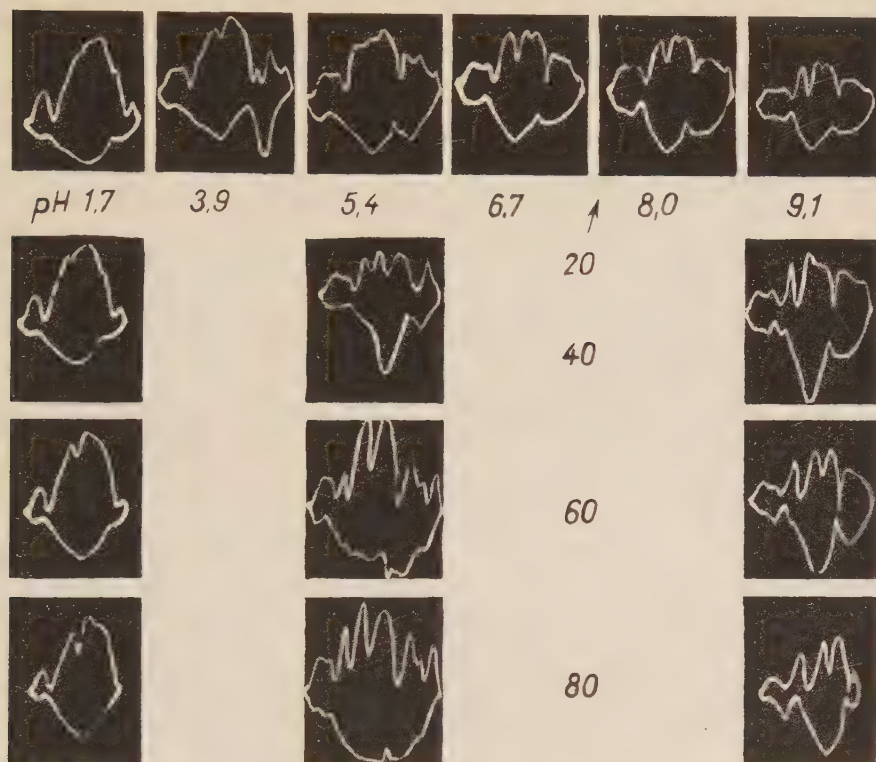


Abb. 6. $dV/dt = f(r)$ Kurven der wässrigen Lösung von 10^{-3} M TTC, in 0,8 M KCl, bei verschiedenen pH-Werten und Temperaturen

Der letzte Einschnitt wieder (20°, pH 9,1) zeigt nach Erwärmung reversiblen Charakter. Diesem Einschnitt entspricht etwa $-1,2$ V Potential. Dies macht es wahrscheinlich, daß dieser Einschnitt einer weiteren 2-elektronigen Reduktion jenes Benzhydrazides entspricht, das aus dem TTC durch Aufnahme von 4 Elektronen entstand [8].

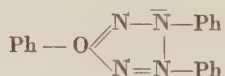
Bei einzelnen pH Werten, besonders bei höherer Temperatur, zeigen die Kurven viel mehr Einschnitte, als polarographische Stufen des TTC bekannt sind. Dies weist auf die störende Wirkung verschiedener Nebenprozesse hin. (Siehe z. B. bei pH 5,4, bei 60 oder 80°!)

Diskussion

Unsere Versuche zeigten, daß im System TTC/TF die Oxydation mit viel größerer Überspannung vor sich geht, als die Reduktion, d. h. die Aktivierungsenergie ist in den beiden Richtungen nicht gleich. Damit kann man erklären, warum der Wert des »scheinbaren Reduktionspotentials«, das unter Versuchsbedingungen gemessen wurde, die den Zweck hatten Irreversibilität hervorzurufen, dem vorausgesetzten Redoxpotential sehr nahe steht, das in Anwesenheit eines »idealen Enzymes« bestimmt wurde. In Abb. 4 kann man sehen, daß die Überspannung der Reduktion des TTC (pH < 12) etwa 30 mV ausmacht. Es ist verständlich, daß die entsprechende kleine Aktivierungsenergie ($\sim 1,5$ Cal) durch die in den biologischen Materialien befindlichen Enzyme leicht eliminiert wird und sich das TTC vom Gesichtspunkt der Reduzierbarkeit so verhält, als wäre es ein reversibler Indikator. Der irreversible Charakter zeigt sich bloß darin, daß das entstehende TF nicht zurückoxydiert und deshalb auch kein Gleichgewichtszustand eintreten kann. Die Reduktion des TTC setzt sich solange fort, bis das Reduktionsmittel oder das TTC verbraucht ist. Dies ist zugleich ein Vorteil des TTC gegenüber anderen gebräuchlichen Indikatoren, da z. B. die Reduktion des Methylenblau nur zum Teil verlaufen kann (bis das Redoxpotential des Systems MB/LMB jenes des biologischen Systems erreicht), dagegen kann aus dem TTC theoretisch eine unbeschränkte Menge an TF entstehen, wenn man zum biologischen System eine genügende Menge reduzierendes Substrat gibt. Hierdurch wird ermöglicht, daß man die Empfindlichkeit der histochemischen Nachweise der enzymaktiven Stellen sozusagen unbeschränkt steigern kann.

Der große Unterschied an Aktivierungsenergie zwischen der Reduktion des TTC und der Oxydation des TF gestattet darauf zu schließen, daß unter pH 13 die Reduktion des TTC zu TF wenigstens in 2 Stufen verläuft: die erste ist fast reversibel; dieser folgt ein sekundärer, irreversibler Prozeß, der einen exothermen Charakter aufweist und somit spontan verläuft. Die Umkehrung dieses letzteren Schrittes ist nur mit sehr großer Überspannung und Energie möglich. Die mit der Reduktion verbundene Elektronenaufnahme gehört unbedingt zur ersten, beinahe reversiblen Stufe und führt wahrscheinlich zur Entstehung irgendeines labilen freien Radikals. Dieses verwandelt sich dann unter Spaltung des labil gewordenen Ringes, in sekundärer Reaktion, zum stabilen TF. Das System TTC/TF vertritt somit den seltenen, aber nicht alleinstehenden Fall, in dem die reduzierte Form die stabilere ist, das heißt ein niedrigeres Energieniveau besitzt.

Man könnte diese Verhältnisse folgendermaßen interpretieren: der erste energieverbrauchende ($\sim 1,5$ Cal) Schritt besteht in der Aufnahme von 2 Elektronen, vielleicht unter Entstehung des folgenden Zwischenproduktes:



Dieser ionale, teils hetero-enoide Fünfferring muß wegen der Deformation der Valenzwinkel sehr labil sein, seine Aufspaltung kann deswegen kaum Energie verbrauchen, obzwar zur Aufspaltung der spannungsfreien $>N-N<$ -Bindung ungefähr 20 Cal. nötig sind [17]. Andererseits geht die Entstehung einer $N-H$ -Bindung unter Freiwerden von 83,7 Cal. vor sich [17]. Diese Energie vermindert sich mit steigendem pH-Wert allmählich, da das H-Atom einen steigenden sauren Charakter annimmt. Der erste (beinahe reversible) Teil der TTC-Reduktion besteht in der Aufnahme der 2 Elektronen, unter kleinem Energieaufwand; der Ursprung der großen, während des zweiten Schrittes der Reduktion freiwerdenden Energie ist demnach der Entstehung der $N-H$ -Bindung zuzuschreiben. In stark alkalischem Medium kann diese Bindung überhaupt nicht zustandekommen, und so ist es verständlich, warum die Reversibilität des Systems TTC/TF mit steigendem pH zunimmt, bzw. warum die Überspannung der Oxydation des TF abnimmt.

Wie wir schon an anderer Stelle [9] mitteilten, hat im biologischen System die Reduktion des TTC ein pH-Optimum und zwar bei pH 7–8. Chemische Reduktionsmittel verhalten sich aus diesem Gesichtspunkte ganz anders: das Maß der Reduktion steigt mit der Alkalität rapid an.

Die Erklärung dieses Unterschieds sehen wir darin, daß die in den biologischen Materialien befindlichen Reduktionsverbindungen nur unter Enzymvermittlung ihre Elektronen und Protonen an das TTC abgeben können und daß das pH-Optimum dieser Enzyme eben in der Nähe der angegebenen Werte liegt. Die auch ohne Enzyme aktiven chemischen Reduktionsmittel (z. B. das C-Vitamin) reduzieren natürlich am besten dann, wenn ihr eigenes Redoxpotential negativer ist als das Reduktionspotential des TTC. Hierzu ist ein je alkalischeres Medium nötig: das Redoxpotential der meisten Reduktionsmittel wird nämlich bei einer Einheit pH-Zunahme um 60 mV negativer, das Reduktionspotential des TTC dagegen ist bei $pH > 8$ nahezu unabhängig vom pH-Wert. Die E_0/pH Kurve des C-Vitamins läuft z. B. bei $pH < 9$ oberhalb der Reduktionspotential/pH Kurve des TTC, schneidet dieselbe, bei $pH > 9$ läuft sie unterhalb derselben, in immer zunehmender Entfernung.

Biologische Stoffe reduzieren auch bei pH 5–6 das TTC, woraus folgt, daß hier noch stärkere Reduktionsmittel als das TTC eine Rolle spielen. Demgemäß wäre zu erwarten, daß auch die biologischen Stoffe in alkalischem Medium ihre größte Reduktionswirkung ausüben. Daß dies nicht eintritt, weist darauf hin, daß diese Stoffe, — wie wir erklärten — nur durch Vermittlung der Enzyme reduzieren können und andererseits ist es offenbar, daß die Enzyme hauptsächlich deshalb notwendig sind und nicht um das TTC zu aktivieren.

Einerseits können unsere Versuchsergebnisse zum Verstehen des Mechanismus der biologischen Reduktion des TTC beitragen, andererseits können sie vielleicht auch — theoretisch betrachtet — eine Grundlage für analoge Fälle bieten, in welchen die Größe der Aktivierungsenergie von den Versuchsbedingungen abhängig bestimmt werden kann.

Wegen der komplizierten Struktur der untersuchten Substanz und 10–20 mV Unsicherheit der gemessenen Potentialwerte mußten wir auch auf eine exaktere Interpretation des Ablaufes der $\pi \frac{1}{2}$ -pH Kurven verzichten. Die Steigung der $\pi \frac{1}{2}$ -pH Kurve der Reaktion $TTC \rightarrow TF$ bei 20° C um 30 mV könnte aber

wiederholt als signifikant bestätigt werden (Abb. 3, zwischen pH 12–13). Diese Abnahme der Aktivierungsenergie des TTC mit steigender Alkalität wird auch dadurch bewiesen, daß die Disproportionierungsreaktion des TTC im Licht und Dunkel durch steigende Alkalität stark befördert wird [10].

Wie wir sahen, tritt bei den polaroskopischen Aufnahmen die Reversibilität der Reaktion $\text{TTC} \rightleftharpoons \text{TF}$ schon bei pH 9 ein, d. h. bei einem viel niedrigeren pH-Wert als in der klassischen Polarographie. Die Erklärung hierfür ist darin zu suchen, daß infolge des raschen Abwechslens der Spannung die zweite (irreversible) Stufe der TF-Bildung nicht vor sich gehen kann, weshalb auch die weitere Reduktion nur das intermediär freie Radikal tangiert. Hiemit ist vielleicht die hochgradige Kompliziertheit der durch Oscillographie erhaltenen Kurven zu erklären.

Schließlich bin ich den Professoren J. HEYROVSKY und F. SANTAVY, meinen Kollegen J. KORYTA, P. ZUMAN, E. PUNGOR, F. PÉTER, V. CIELESZKY, E. SÁNDI, E. BÁNYAI für ihre wertvollen Ratschläge, der Kollegin K. KISBÁN für ihre eifrige technische Mitarbeit und im Institut für angewandte Mathematik der Ungarischen Akademie der Wissenschaften dem Kollegen A. BÉKÉSI für die Ermittlung der empirischen Gleichungen zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch polarographische Untersuchung wurde die Abhängigkeit des Reduktionspotentials des TTC und des Oxydationspotentials des TF vom pH-Wert und von der Temperatur festgestellt; der Potentialunterschied der beiden Prozesse nimmt mit der Alkalität und der Temperatur ab, d. h. die Reversibilität des TTC/TF Systems nimmt zu. Verfasser suchte jene Versuchsbedingungen festzustellen, unter denen die Reversibilität gesichert werden kann. Bei Einhaltung solcher Bedingungen gibt das System auch eine potentiometrische Kurve.

Im Besitze dieser Daten konstruierte Verfasser jene E_0 pH Kurve des TTC/TF Systems, welche das System im Falle voller Reversibilität in Anwesenheit von »idealem Enzym« zeigen würde. Es konnte festgestellt werden, daß die Aktivierungsenergie der Reduktion viel kleiner ist als jene der Oxydation und daß in diesem System die reduzierte Form die energieärmere und somit stabilere ist.

Vom TTC wurden auch oscillo-polarographische Aufnahmen gemacht, und festgestellt, daß der die Reduktion zu Formazan kennzeichnende Einschnitt bzw. der entsprechende anodische Einschnitt schon bei pH 9 reversibel ist (bei 20°), weiterhin, daß viele Nebenprozesse die erhaltenen Bilder komplizieren.

Aus den Versuchsergebnissen wurden bezüglich der biologischen Anwendung des TTC Folgerungen abgeleitet und auf die vermutete Wichtigkeit des Prinzips des in vorliegender Arbeit fortgesetzten Verfahrens hingedeutet.

LITERATUR

1. A. W. NINEHAM: Chem. Rev. **55**, 355 (1955).
2. W. RIED: Angew. Chem. **64**, 391 (1952).
3. L. W. ROBERTS: Diss. Univ. Missouri, 1—117. (1952). Mikrofilm.
4. F. E. SMITH: Science **113**, 751 (1951).
5. E. SONCIN: Arch. Ital. Sc. Pharm. Ser. III. Vol. **4**, 1 (1954).
6. D. JERCHEL und W. MÖHLE: Ber. **77**, 591 (1944).
7. R. KUHN und D. JERCHEL: Ber. **74 B**, 949 (1941).

8. B. JÁMBOR : Acta Chim. Hung. **4**, 55 (1954).
9. B. JÁMBOR : Nature **173**, 774 (1954).
10. B. JÁMBOR : Nature **176**, 603 (1955).
11. V. CIELESZKY : Persönliche Mitteilung.
12. J. V. A. NOVÁK : Coll. Czech. Chem. Comm. **9**, 207 (1937).
13. V. NEJEDLY : Coll. Czech. Chem. Comm. **1**, 319 (1929).
14. J. HEYROVSKY : Anal. Chim. Acta **8**, 283 (1953).
15. J. HEYROVSKY : Faraday Soc. Discuss. **1**, 212 (1947).
16. K. CRUSE : Leybold Polar. Ber. **3**, 139 (1955).
17. L. PAULING : The Nature of the Chemical Bond (Ithaca) 1946.

INVESTIGATIONS ON THE REVERSIBILITY OF THE REDOX SYSTEM TRIPHENYL TETRAZOLIUM CHLORIDE-FORMAZAN

B. JÁMBOR

(Institute of Plant Physiology, L. Eötvös University, Budapest and Institute of Medical Chemistry, Palacky University, Olomouc Czechoslovakia)

Received May 16, 1956

Summary

Investigations by polarography proved, that the reduction potential of TTC and the oxidation potential of TF depend on the pH value and temperature of the medium. The potential difference of both processes decreases with the rise in alkalinity and temperature, *i. e.* the reversibility of the system TTC/TF increases. Experimental conditions securing reversibility were established. Under these conditions the system also yielded a potentiometric curve.

On the basis of these data, the curve E_0/pH of the system TTC/TF was plotted, which would in this case of complete reversibility appear in the presence of an "ideal enzyme". This curve showed that the activation energy of reduction range, is much less that of oxidation, and that in this system the reduced form is poorer in energy, *i. e.* more stable.

Also oscillo-polarographic figures of TTC were prepared, indicating that the cut-in showing the reduction to formazan and its anodic equivalent, respectively, is reversible already at pH 9 (at 20°), and that the figures obtained are more complicate by many side processes.

The experimental results enabled the author to draw certain conclusions on the biological application of TTC, and to point out the significance of the method presented.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАТИМОСТИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ ТРИФЕНИЛТЕТРАЗОЛИЙ-ХЛОРИД/ФОРМАЗАН

Б. ЯМБОР

(Институт физиологии растений Университета им. Л. Этвеша, Будапешт, и Химический институт Медицинского университета им. Палацкого, г. Оломоуц, Чехословакия)

Поступило 16 мая 1956

Резюме

В результате полярографических исследований установлена зависимость восстановительных потенциалов TTC и окислительных потенциалов TF от величины pH и температуры среды. Разница потенциалов указанных двух процессов снижается по мере повышения щелочности и температуры, т. е. обратимость системы TTC/TF увеличивается. Выявлены экспериментальные условия, при которых обратимость обеспечена; при соблюдении этих условий система обнаруживает и потенциометрическую кривую.

На основе вышеуказанных данных автор сконструировал теоретическую кривую E_0/pH системы TTC/TF, которую эта система обнаруживала бы в случае полной обратимости, в присутствии «идеального фермента». Из этой кривой он установил, что энергия активирования восстановления является значительно меньшей, чем энергия активирования при окислении, и что в данной системе восстановленная форма является менее богатой энергией, т. е. более прочной.

Автору удалось изготовить осциллополярографические съемки ТТС и установить, что вершина, обозначающая восстановление в формазан, а также соответствующая ей анодная вершина являются обратимыми уже при $\text{pH} = 9$ (при 20°C), и что полученная картина осложняется многими побочными процессами.

Из полученных экспериментальных данных сделаны выводы на счёт биологического применения ТТС и показана важность принципа, на котором основывается применявшийся в данной работе прием.

Doz. Dr. Béla JÁMBOR, Budapest VIII., Múzeum körút 4/a.

INVESTIGATIONS ON THE VAPOUR-LIQUID EQUILIBRIUM OF THE QUATERNARY SYSTEM ETHANOL—HEPTANE—TOLUENE—ANILINE

J. HOLLÓ, GY. EMBER, T. LENGYEL, and A. WIEG

(*Institute of Agricultural Chemical Technology, Technical University, Budapest*)

Received May 20, 1956.*

I. Introduction

In connection with an industrial problem we had to elucidate the vapour-liquid equilibrium conditions of the system ethanol—heptane—toluene—aniline (E—H—T—A).

It is well-known that the determination of the vapour-liquid equilibrium is generally carried out by experimental process, in an equilibrium measuring device. Measurements of the equilibrium of binary and ternary systems mostly do not encounter unusual difficulties excepting when equilibrium determinations are conducted under extreme physical conditions. The experimental determination of the equilibrium is often considerably hindered by analytical difficulties, too.

On account of these reasons, some investigators endeavoured to determine the equilibrium curve with the aid of thermodynamic and mathematical methods and by minimum experimental effort. Except for extraordinary systems, these efforts were crowned with success and in case of binary and ternary systems this working method proved to be a particularly feasible arrangement [1, 2, 3, 4, 5].

Concerning quaternary systems no suitable material is available in literature [6, 7]. The analysis of these systems generally meets very serious difficulties. In quaternary systems the calculations are undoubtedly very complicated. It is, however, more convenient to carry out these calculations than to meet actual measurements and analytical difficulties coupled with them. In the case of azeotropic systems the tedious analytical work can be avoided by the aid of differential ebulliometric measurements, but to conduct reliable measurements necessitates considerable caution and experience [8, 9].

II. Analysis of the quaternary system E—H—T—A

The first phase in solving the problem consisted in elaborating the analysis of the quaternary system. Prior to dealing with analytical methods, the physico-chemical constants of the individual components are described [10].

* Text of a lecture held by J. HOLLÓ at the session of the Department for Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences, December 9, 1955.

Table I

	Ethanol	Heptane	Toluene	Aniline
Molecular weight	46,07	100,198	92,130	93,12
Boiling point, °C	78,40	98,426	110,623	184,40
Melting point, °C	—112	—90,595	—95,032	—6,2
Density, d_4^{20}	0,789	0,68367	0,86650	1,022
Refractive index n_D^{20} ..	1,3623	1,38777	1,49624	1,5842
Aniline point, °C	—	69,4	—30	—
Refr. intercept	—	1,046	1,063	—
Specific dispersion	—	99,0	184,9	—

In the case of equilibrium measurements and experimental distillations only a small quantity of sample is available for analysis; therefore physico-chemical methods requiring only a small quantity of material are to be chosen. From this point of view the measurement of refraction index seemed to be the most suitable method.

It is known that analysis by the measurement of the refractive index with the use of standard curves established previously is of satisfactory precision only in the case of binary systems, when the values of refractive index of the components differ in the first decimal number by at least one unit. In the case of ternary, and even more of quaternary systems, the accuracy of reading of diagrams is very low. Analysis by the measurement of refractive index is not applicable in this case.

In the case of systems of more than two components, analysis by the measurement of refractive index is inconvenient because an extremely high number of measurements is required for establishing the standard curves in a ternary diagram (concentration values plotted against refractive indexes). Even in the case of curves established exceedingly precisely, the absolute error of measurements is yet significant, due to inevitable inaccuracies of reading, because the point of intersection of the curves is usually not sharp enough.

As an example, the refraction analysis of the ternary system H—T—A carried out by the CARLSON, SCHUBERT and FENSKE method [11] is shown in Fig. 1.

At first, the refractive index of the ternary system is determined. Then aniline is removed by extraction with 10% hydrochloric acid in two steps. After separating the phases in a separatory funnel, the refractive index of the remaining binary mixture H—T is measured, and the binary composition pertaining to the measured refractive index is read in the diagram. The point of intersection of the co-ordinates established by plotting the composition of the binary mixture against the refractive indexes of the ternary mixture, determines unambiguously a ternary composition on the curve-group examined.

This process has been evolved by the above mentioned authors for a system methylcyclohexane—toluene—aniline. On adapting the method to the system

H—T—A, difficulties arose in that in mixtures rich either in aniline or in heptane, aniline and heptane form a heterogeneous system, and so the determination of the ternary refractive index becomes impossible.

This difficulty was overcome by measuring the „isoaniline” curves in systems rich in heptane, at 45° C in place of 20° C. Although the method becomes

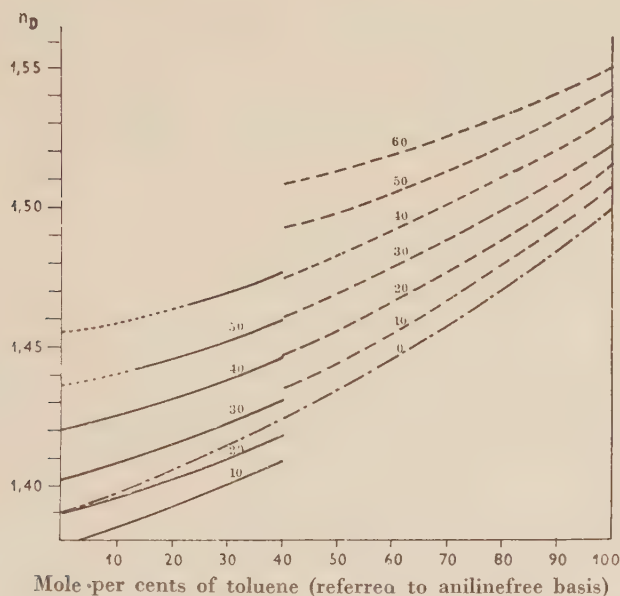


Fig. 1. Diagram refractive index-composition of the system H—T—A. The “iso-aniline” curves indicate the percentages (10, 20, etc. %) of aniline added to the binary mixture. — — — — and — · — · — · refer to refractive indexes measured at 20° C, ——— to those measured at 45° C.

a little more complicated by this modification, the examination of ternary mixtures of any composition was made possible this way.

If the accuracy of aniline determinations by the above-mentioned method is satisfactory in a given case, the process is suitable for quick determinations. In our examinations this method was used mainly for informative measurements, owing to its small material requirement and considerable speed.

In the case of the precise analysis of the quaternary system E—H—T—A, refraction measurements has been used only to determine the relative quantity of heptane and toluene.

On the basis of the literature and of theoretical considerations, the measurement of further physico-chemical characteristics, in addition to refractive index, did not seem practical, because the variation of these characteristics (dispersion, density, dielectric constant, aniline-point, parachor, etc.) is almost proportional to the variation of the refractive index, thus an osculating curve-

group is obtained in the diagrams, and the indistinct points of intersection make readings of satisfactory precision impossible [12, 13, 14, 15].

The simplification of the quaternary mixture to binary and binary systems by the aid of extraction crystallization by forming new and known adducts did not seem feasible in this field of molecular weight as evidenced in numerous publications [15, 17, 18].

In order to determine the quantity of ethanol and acetic acid, quantitative analysis by the determination of boron atoms (boric acid) and nitrogen appeared to be the most simple method.

The precise execution of URBANICHNICK'S direct BORON determination mentioned in literature as the most useful process seemed too complicated under the given conditions [19, 20].

Five authors were engaged in the analysis of alcohols by direct groups as functional groups, with the use of the FISCHER method of water determination. On the basis of literature data it can be stated that although the method gives very precise values, it is rather inaccurate and complicated, due to the certification of ethanol by BF_3 catalase [21].

When ethanol is determined in form of ethyl acetate, the interfering effect of other components hindering quantitative determinations (bichromate, permanganate methods) does not prevail, because, depending on the conditions, acetic acid, to a lesser degree, values are obtained in a not considerable proportion.

The determination of ethanol by oxidation with bichromate is a precise and quick process [22]. The interfering effect of accompanying components, sensitive to oxidation, was eliminated by extraction with a saturated solution of sodium and by separating ethanol, subsequent to the separation of the phases by distillation from sodium dissolved in the aqueous phase.

By this method sodium, due to its very poor water-solubility, does not interfere with the extraction analysis, while boric acid, besides being practically insoluble in water, can not interfere, either, since under the given conditions it is not oxidized by bichromate.

If the nitrogen determination based on the boron atom, the modified TAYLOR method of determination of amine groups seemed to be applicable [23]. The values obtained were, however, very scattered, since the complete exclusion of air renders the method more difficult. Therefore the classical more reliable KJELDAHL method of nitrogen determination was used.

A method often recommended in literature and very much used about a mixture in a non-aqueous solvent, mainly the high-frequency food-dry variations [24, 25, 26]. This method was discarded due to the interfering effect of ethanol.

After carrying out some analytical experiments and comparing the results, the following analytical method proved the most suitable under the given conditions, owing to the easiness of operations and to the adequate accuracy.

The composition of the sample was determined by the following method. From the value of the density of oilfree oil the secondary carbon was obtained. Then another part of the sample was weighed into a premeasured test tube and without heating was added with a measured volume of carbon tetrachloride. The volume of carbon tetrachloride added increasing the premeasured part of the oilfree carbon of the secondary carbon was determined from the refractive index phase. Then the phase II-V was subjected again to repeated distillations.

The repeated phases were collected in the following order. First condensing water vapor which solid in portion depending on the amount of carbon tetrachloride was slowly distilled and a secondary flask, made up to volume by distilled water, then in aliquot part of the sample was weighed, and oilfree carbon and oilfree carbon were determined.

The hydrocarbon phase remaining in the distillation of oilfree oil was added to the secondary carbon of hydrocarbon and oil. The secondary carbon was thoroughly separated from hydrocarbon and carbon. After weighing and distillation with the secondary carbon of the upper phase was determined, and the composition of components of the liquid mixture II-V was of a certain standard value from the same density and quantity of oilfree oil and carbon. The volume of hydrocarbon and volume of the secondary carbon was calculated by the following equations:

$$V = \frac{W}{\rho}$$

$$V = \frac{W}{\rho} - V_1$$

- where W = weight, V_1 = weight in the secondary system
 V = volume, ρ = density in the secondary system
 V_1 = volume, ρ_1 = density in the secondary system
 W = weight, V_1 = weight in the secondary system
 V = volume, ρ = density in the secondary system
 W = weight, V_1 = weight in the secondary system II-V.

Several premeasured samples have been subjected to experimental analysis. In this method both with high oilfree and low oilfree, and of high carbon and low carbon composition, and in every case the relative error was less than 2.5%.

III. Measurements of the vapor-liquid equilibrium of the system E-H-Y-A

1. Description of the equilibrium apparatus

In the case of binary, ternary, and quaternary systems the vapor-liquid equilibrium can be calculated by the aid of equations later described in detail. The calculation of the constants of the equations requires, however, the experimental determination of at least one equilibrium.

Last year an apparatus for measuring vapor-liquid equilibrium was available. The measuring heterogeneous systems had been designed by our laboratory [17]. The experimental data necessary to determine the constants have been obtained by this apparatus which, as a modification of Dumas's apparatus [Fig. 2], operates on the principle of transpiration. During the measurement of the equilibrium, a transpiration takes place in the apparatus. After a time a dynamic equilibrium sets in, when the transpiration of the vapors escaping from the equilibrium is equalled with that of the condenser surrounding chamber. On the basis of

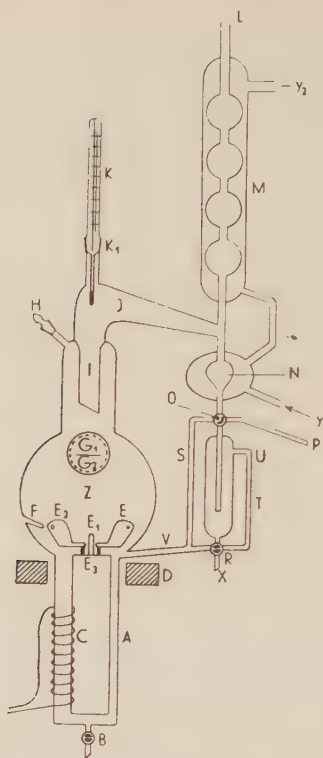


Fig. 2. Scheme of the equilibrium apparatus. *A*: glass tube serving for the thermosiphon stirring, with tap *B* for letting the liquid off and with heating wire *C*; *D*: poles of the rotating magnet of magnetic stirrer; *E*: magnetic stirrer; *E*₁: glass rod serving as axis of stirrer; *E*₂: soft iron spatula soldered in glass; *E*₃: porcelain collar; *F*: support of the thermometer for measuring the temperature of liquid; *G*₁ and *G*₂ glass-stoppered flasks with standard 25 polish, serving for dosing the liquid; *Z*: equilibrium flask of about 1000 ml; *I*: ascending vapour tube, *H*: de-aeration tube with standard 7 polish, glass stopper; *K*: thermometer of 0,1° C accuracy; *K*₁: standard 7 polish for inserting the thermometer; *J*: ascending vapour tube; *M*: cooler for condensing ascending vapours; *L*: suction tube for vacuum connection; *N*: cooler of condensed liquid; *Y*₁: introduction of cooling water; *Y*₂: outlet of cooling water; *O*: a four-ways tap equipped with two types of stopper, one with a straight bore and another with rectangular bore. These stoppers may be used alternately; *P*: tube for taking drop samples of the condensate; *S-V*: tube leading the condensate back to the system; *Q*: flask collecting the condensate, of about 40 ml; *U, T*: overflow tube, leading the condensate back to the system; *R*: four-ways tap with straight bore stopper; *X*: tube outlet for taking samples from the condensate

mathematical verifications of ERDŐS and POUCHLY, this dynamic equilibrium complies with the phase equilibrium [28].

It was attempted to eliminate sources of error of the apparatus based on the principle of continuous distillation as follows:

When splashed liquid drops reach into the condensate collector due to high vapour velocity or bumping the less volatile component is enriched in the

vapour. A stirrer (Fig. 2, *E*) is held in rotation from below by a magnetic field. Bumping, splashing and foaming caused by the thermosiphon heating are avoided by stirring. The relatively high volume of the boiling vessel reduces the probability of getting liquid drops into the condensate collector. Our previous experiments proved that splashed liquid might not get into the vapour [27].

By the partial condensation of the passing vapours on the thermometer or ascending vapour tube, the more volatile component is enriched in the condensate. This error source is eliminated by a thermostat jacket with asbestos lining and internal heating. The temperature of the air-space, regulated by varying the intensity of heating, should be adjusted according to the boiling point.

In certain types of apparatus, condensate is returned to the surface of the liquid in the equilibrium vessel [29, 30] causing „flash” boiling. Thus, condensates of lower b. p. may vaporize immediately after arrival, and increase the relative volatility of vapour. To avoid that, the condensate is returned in our apparatus at the place of the siphon of the thermosiphon-branch, securing the adequate mixing of the condensate with the liquid.

The formation of layers of different concentration and the superficial boiling in the liquid phase are eliminated by the magnetic stirring and the circulation of liquid due the thermosiphon heating, perpendicular to the plane of stirring.

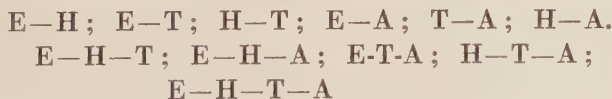
The subsequent evaporation due to incorrect sampling is another source of error. Additional cooler *N* of the condensate also reduces this source of error.

Apart from a few exceptions, most types of equilibrium apparatus are unsuitable for the examination of systems of heterogeneous liquid phase [30, 46].

By the special method of stirring and by both ways of taking samples described above, our apparatus becomes suitable for the examination of heterogeneous systems as well [27, 31].

2. Results of equilibrium measurements

In order to examine the quaternary system, the measurement of some data of the vapour-liquid equilibria in the following systems were necessary:



Reagents used:

Ethanol, analytical grade	$n_d^{20} = 1,3624$
Heptane, analytical grade	$n_d^{20} = 1,3878$
Toluene, analytical grade	$n_d^{20} = 1,4962$
Aniline, analytical grade	$n_d^{20} = 1,5843$

a) Binary systems

System Ethanol—Heptane

The equilibrium measurement was carried out with the aid of macro and micro sampling. The results of alternative measurements are in agreement. The results of measurements are presented in the following table.

x	y	t
0,452	0,642	72,6° C
0,67	0,67	72,0° C

The second measurement corresponds to the azeotropic composition described in literature [10]. The MARGULES constants calculated from these two equilibria, as it turns out in chapter IV, are in accordance; therefore additional equilibria have not been measured in this system.

System Ethanol—Toluene

The measured values are as follows :

x	y	t
0,452	0,767	77,5° C
0,81	0,81	76,6° C

Owing to the accordance of the values of the constants required for the calculations, a method similar to that of the previous system has been employed.

The analyses of both systems were conducted on the basis of the correlation of concentration with refractive indices.

System Heptane—Toluene

The equilibrium data of this binary system measured previously by numerous authors [12, 32, 33, 34] are in full agreement with each other. The complete equilibrium curve of this system was established by us confirming the suitability of the apparatus. Namely, the system H—T is extremely suited for the control of the operation of the equilibrium apparatus [34], because it can be examined by a simple analytical method (measurement of refractive index), and the relative volatility is sufficient low to enable the exact measurement of the equilibrium in an appropriately large domain. The equilibrium data of the system H—T measured by us have been compared with the data of literature, too (Table II).

Table II

x	y					
	BROMILEY	SIEG	STEINHAUSER	ROSE	OWN	dy_k
0,2	0,289	0,292	0,296	0,294	0,299	0,0063
0,4	0,489	0,492	0,497	0,497	0,500	0,0063
0,6	0,665	0,659	0,664	0 664	0,668	0,005
0,8	0,827	0,823	0,829	0,8275	0,831	0,0044

x	t					dt_k
0,2	106,35	105,86	105,38	105,62	105,20	— 0,625
0,4	103,12	102,84	102,35	102,59	102,16	— 0,535
0,6	100,72	100,65	100,40	100,60	100,30	— 0,293
0,8	99,33	99,26	99,05	99,26	99,16	— 0,065

The dy_k and dt_k values of table II show the deviations from the mean data of literature. It can be seen that our apparatus yields higher values for the more volatile component. As the above-mentioned authors measured equilibria by different types of apparatus, the appearing deviations seem justified and, as it later turns out, do not cause appreciable differences in the calculations.

System Ethanol—Aniline

When measuring the equilibrium data of the system, the extremely high difference (106° C) of boiling points has given rise to the following difficulties: the aniline content of the vapour was very low when the liquid had a medium or low aniline content, and the boiling point of the system was very high when the liquid was rich in aniline.

On examining liquid phases of the composition $x = 0,4-0,6$, in most cases no aniline could be detected in the vapour, and even when some aniline was found, the relative error of the analysis was too high. The relative error of the analysis could have been reduced by taking a large sample of vapour, but this would have led to difficulties at the KJELDAHL destruction and at the proper operation of the equilibrium apparatus. (Owing to the low aniline concentration it did not seem practical in this field to apply the measurement of refractive index.) Considering the above difficulties, our measurements had to be performed at a liquid composition with an aniline content securing the presence of an adequate amount of aniline in the vapour, *i. e.* at a liquid composition below $x = 0,2$. The small quantity of the more volatile component has resulted in a high equilibrium temperature. The compensating jacket of the apparatus did not allow the measurement of the vapour-liquid equilibrium of mixtures of a

boiling point higher than 135° C, because a considerable dephlegmation may occur when boiling such mixtures.

The results of our measurements are summarized in Table III.

Table III

x	y	t
0,072	0,896	116,0
0,100	0,928	110,0
0,129	0,937	103,0
0,140	0,940	102,5
0,157	0,945	97,0

The liquid was examined by measuring refractive indexes, and the vapour, in turn, by measuring refractive indexes, controlled by KJELDAHL determinations of nitrogen.

System Toluene—Aniline

The two least volatile components of the four, are contained by this system. The composition of liquid was to be established in a way that the boiling point of the mixture might not exceed the limit determined by the compensating jacket. Owing to differences in boiling points, the measurement met the same difficulties as in the case of the system E—A. The equilibrium measurement and the analysis were carried out according to the principles there described. The equilibrium data are given in Table IV.

Table IV

x	y	t
0,100	0,906	134,5
0,150	0,910	129,5
0,200	0,925	126,4
0,300	0,950	123,2
0,4106	0,960	120,5

System Heptane—Aniline

Of the six binary systems examined this proved most difficult. In addition to the great differences in boiling points, this system consists of liquids limitedly soluble in each other. The error caused by differences in boiling points has been

eliminated by the methods employed in previous systems, and the liquid phase was measured so that the vapour remained homogeneous even after cooling. The vapour was examined then by refractometer.

At room temperature the studied liquid phase in every case proved to be heterogeneous. While boiling, the two components completely dissolved each other, and the content of the boiling flask became homogeneous. The results are given in Fig. 3.

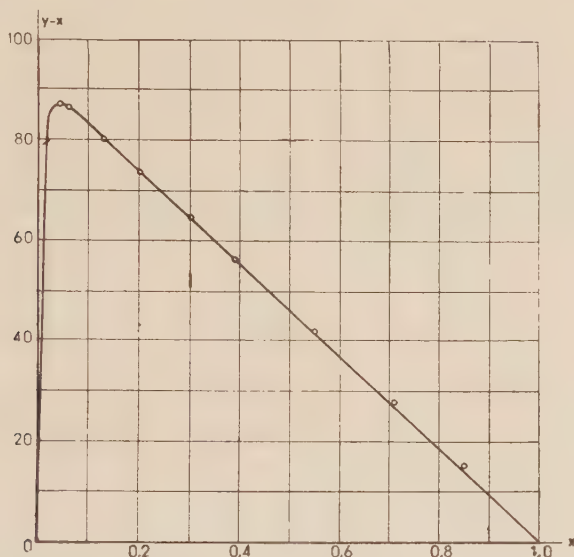


Fig. 3. Vapour-liquid equilibrium curve of the system H—A

b) Ternary systems

System Ethanol—Heptane—Toluene

Owing to the small relative volatilities of the components, equilibrium measurements met no unusual difficulties.

The composition of the ternary system was calculable from the data. The results of the measurements are shown in Table V.

System Ethanol—Heptane—Aniline

The aniline content of the liquid phase had to be chosen so that a measurable quantity of aniline be in the vapour.

The results are shown in Table V.

System Ethanol—Toluene—Aniline

The measurements and the analysis were conducted in a manner similar to that of the system E-H-A. The results are given in Table V.

Table V
Equilibrium data of the system E—H—T

x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	$t, ^\circ\text{C}$
0,255	0,457	0,288	0,617	0,189	0,194	75,0
0,115	0,287	0,598	0,225	0,381	0,394	91,0

Equilibrium data of the system E—H—A

x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	$t, ^\circ\text{C}$
0,437	0,222	0,341	0,679	0,320	0,0014	74,0
0,440	0,165	0,395	0,616	0,379	0,009	74,5
0,134	0,025	0,841	0,423	0,545	0,032	91,0

Equilibrium data of the system E—T—A

x_1	x_3	x_4	y_1	y_3	y_4	$t, ^\circ\text{C}$
0,463	0,232	0,305	0,800	0,1857	0,0143	80,0
0,210	0,112	0,678	0,795	0,174	0,031	96,0

Equilibrium data of the system H—T—A

x_2	x_3	x_4	y_2	y_3	y_4	$t, ^\circ\text{C}$
0,112	0,653	0,235	0,560	0,391	0,049	107,0
0,130	0,446	0,424	0,534	0,399	0,067	113,0
0,092	0,463	0,445	0,519	0,405	0,076	113,5

System Heptane—Toluene—Aniline

Owing to the high boiling point of the system, the composition of the liquid phase had to be chosen so that the equilibrium temperature should not exceed 135°C . The method of this measurement agrees with the former one. The analysis of the system was carried out according to the method described in chapter III.

c) Quaternary system

System Ethanol—Heptane—Toluene—Aniline

The composition of the liquid phase was chosen in a way that the boiling point should not exceed 135°C , and the vapour should contain a measurable quantity of aniline. The measurement and sampling were conducted as in the ternary systems. The results are summarized in Table VI.

Table VI

x_1	x_2	x_3	x_4	y_1	y_2	y_3	y_4	$t, ^\circ\text{C}$
0,391	0,168	0,055	0,386	0,620	0,330	0,035	0,015	75,0
0,310	0,175	0,125	0,390	0,580	0,309	0,100	0,011	79,0
0,259	0,133	0,227	0,381	0,578	0,267	0,143	0,012	79,5
0,181	0,181	0,181	0,457	0,541	0,316	0,121	0,022	82,5
0,161	0,1246	0,2286	0,4257	0,500	0,2381	0,196	0,021	86,0

IV. Theoretical fundamentals of calculation of vapour-liquid equilibria

The above difficulties encountered at the experimental determination of vapour-liquid equilibria combined with efforts to minimize experimental work led us to attempts of approximating by calculations the equilibrium conditions of the quaternary system.

1. Classification of liquid mixtures

a) Binary mixtures

As it is well-known, liquid systems may be divided into groups, when considering the forces acting between the molecules of the components of the liquid mixture.

The properties of solutions obtained at the admixture of pure components, depend on the ratios of magnitude in the homo- and hetero-molecular forces. Obviously also the miscibility ratios of the components, and the vapour-liquid equilibrium are determined by the proportion of these forces.

In the technical practice one deals almost exclusively with real liquid mixtures, but theoretical correlations valid for ideal systems generally form the basis of the calculation, while the usual discrepancies may be corrected by introducing various factors.

b) Multicomponent liquid mixtures

The afore-said statements relating to binary systems also hold for multicomponent liquid mixtures, and only the increase of the number of the components are to be taken into consideration.

2. Equations applicable to calculation of vapour-liquid equilibria

In the course of our calculations the MARGULES type equations have been employed. In some cases, however, binary and ternary equilibria were more easily established by the VAN LAAR or SCATCHARD and HAMER [35, 36, 37, 38] equations.

So far, only MARGULES type equations were applicable to quaternary equilibria. Therefore, if in the case of binary or ternary systems the use of other equations were necessary, certain modifications had to be taken into account prior to substituting the constants deriving from these equations into the quaternary MARGULES equation.

The limits of applicability of the equations are not mentioned here, as they are discussed in literature [39]. Here we confine ourselves to deal only with WOHL's three suffix quaternary MARGULES equation because this equation serves as a basis in our further investigations [40].

It is worth mentioning that WOHL's quaternary MARGULES equation published in PERRY's Chemical Engineers' Handbook contains many misprints as proved by MAREK [41]. The correct form of the equation is as follows :

$$\begin{aligned} \log \gamma_1 = & x_1^2 (A_{12} + 2x_1 (A_{21} - A_{12})) + \\ & + x_2^2 (A_{13} + 2x_1 (A_{31} - A_{13})) + \\ & + x_3^2 (A_{14} + 2x_1 (A_{41} - A_{14})) + \\ & + x_2 x_3 (A_{21} + A_{13} - A_{32} + 2x_1 (A_{31} - A_{13})) + \\ & + 2x_3 (A_{32} - A_{23}) - (1 - 2x_1) C_{123}) + \\ & + x_2 x_4 (A_{21} + A_{14} - A_{42} + 2x_1 (A_{41} - A_{14})) + \\ & + 2x_4 (A_{42} - A_{24}) - (1 - 2x_1) C_{124}) + \\ & + x_3 x_4 (A_{31} + A_{14} - A_{43} + 2x_1 (A_{41} - A_{14})) + \\ & + 2x_4 (A_{43} - A_{34}) - (1 - 2x_1) C_{134}) + \\ & + 2x_2 x_3 x_4 (A_{42} - A_{24} + C_{234}) \end{aligned} \quad (11)$$

The logarithmic values of the activity coefficients relating to components 2, 3, and 4 may be derived by cyclic permutation from the given equation.

It may be observed that the equation does not contain quaternary constants, and only consists of constants of the adequate binary and ternary systems. Therefore the determination of the vapour-liquid equilibrium does not necessitate at all the measurement of quaternary equilibrium.

The MARGULES equations operating with logarithms of the ratios of the activity coefficients have also been derived to quaternary systems mainly for simplification. These equations, resembling the ternary equation, are considerably simpler than the equations derived for the activity coefficients of components.

V. Equilibrium calculations of the system E—H—T—A

The first part of our task was the determination of the constants of the quaternary equation. The binary and ternary systems of the quaternary mixture E—H—T will now be discussed in detail.

1. Binary systems

a) Systems E—H and E—T

Of the six possible binary systems the systems E—H and E—T form an azeotrope of minimum boiling point. Therefore in these systems, in addition to the measured equilibria, the azeotropic data served as control. Since in these cases at the azeotropic point $x_1 = y_1$, the calculations are modified as follows:

$$\gamma_1 = \frac{P}{P_1}$$

In the case of the system E—H the binary constants have been calculated by us on the basis of the equilibrium composition measured and of the azeotropic composition given in literature [1, 2]. It was found that the system may be practically considered as symmetrical. Thus, the value $A_{12} = A_{21} = 0,83$ has been accepted.

On the other hand, results of the calculations of this system indicate only slight (Table VII) differences between VAN LAAR and MARGULES constants, confirming the presumed symmetrical character of the system. The VAN LAAR constants have been also determined by the nomographic method of JU CHIN CHEW and CHING CHEN TUNG [43].

In the case of the system E—T, the literature takes, on the basis of WRIGHT's article [44], the constants as equal ($A_{13} = A_{31} = 0,763$).

However, both the azeotropic values and our own data show that this system can not be considered entirely symmetrical. As can be seen in Table VII, the values of the calculated binary constants quite well agree.

Table VII

	x	y	A_{ij}		A_R	
			MARGULES	VAN LAAR	MARGULES	VAN LAAR
E—H...	0,67	0,67	0,73	0,75	0,98	0,99
E—H...	0,45	0,64	0,83	0,83	0,83	0,83
E—T...	0,81	0,81	0,36	0,53	0,95	0,97
E—T...	0,40	0,77	0,38	0,44	0,96	1,40

b) System H—T

Of the other four binary zeotropes, the equilibrium curve of the system H—T is published by several authors (cf. Chapter IV).

On the basis of the equilibrium compositions measured by several authors, the binary MARGULES and VAN LAAR constants have been calculated, their values are presented in Table VIII.

Table VIII

	x	y	t	A_{ij}		A_{ji}	
				MARGULES	VAN LAAR	MARGULES	VAN LAAR
International Critical Tables ...	0,25	0,35	104,7	0,35	0,32	0,11	0,11
International Critical Tables ...	0,35	0,45	103,0	0,21	0,11	0,12	0,26
STEINHAUSER—WHITE	0,50	0,58	101,5	0,17	0,18	0,12	0,12
SIEG	0,50	0,57	100,7	0,19	0,30	0,11	0,15
International Critical Tables ...	0,58	0,65		0,17	0,18	0,15	0,15

In the case of the system H—T, as can be seen in Table VIII, the MARGULES constants, and in some cases also the VAN LAAR constants, have been calculated at various points of the equilibrium curve. The constants pertaining to various compositions show an apparently high scattering, even in the case of a binary system with a relatively little asymmetry and with a small interval of boiling points. The magnitude of the differences between the values of the constants exceeds the maximum error to be committed by neglecting the temperature dependence of the activity coefficient.

The discrepancies caused by the hidden correlation of the constants with composition may be interpreted by the fact only that, in consequence of the negligences made in the course of deducing the equations, the constants calculated from the composition of an equilibrium point are not suitable to describe the complete equilibrium curve. However, when estimating the practical suitability of the equations, it is not sufficient to consider only the scattering of the values of constants. Therefore, by the aid of mean values of constants taken at random, y values pertaining to different x values have been recalculated. The results obtained have been compared to the corresponding data of the equilibrium curve known from literature and established by us. The relative error ranged below 5%, proving that the calculations may be used with satisfactory accuracy at the quick solution of practical problems, excepting extremely low composition values of components (where the relative error increases).

c) Systems E—A, T—A, and H—A

In the case of the systems E—A, T—A, and H—A the use of the MARGULES or VAN LAAR equations was not promising. Namely, owing to great differences in boiling points, as emphasized by several authors [10, 36, 37], the equations of VAN LAAR and MARGULES type, as their simplifications presuppose a symmetrical system, are not applicable to presumably highly asymmetrical systems of this kind. After some calculations made with MARGULES and VAN LAAR equations it has been stated that the constants obtained show a considerable scatter-

ing and an apparent correlation with the composition, while in reality they depend mainly on the temperature.

As the experimental determination of the temperature gradient relating to the partial molar enthalpy of the infinitely diluted solution is cumbersome, and the formula

$$T_1 A_{ij} = T_2 A'_{ij}$$

recommended by some authors [45] was not applicable in every case, other way has been chosen for the systems in question.

In consequence of reasons discussed above, that form of the three suffix equations of SCATCHARD—HAMER or HALA, suitable for the precise description of the complete equilibrium curve was to be applied, which owing to the great differences in boiling points and to the asymmetry of the system, uses the logarithm of the quotient of activity coefficients for the calculations [36].

It is worth mentioning that with the use of equations operating with the quotient of the activity coefficient, calculations become more simple, however, only the difference of the logarithms of the activity coefficients and the quotient of the coefficients are obtained this way, which values are unsatisfactory for the direct calculation of equilibrium correlations.

In the case of the systems E—A and T—A the binary constants have been determined as follows :

The most suitable values have been chosen from the vapour-liquid equilibrium diagram obtained by equilibrium measurements. The constants of these equations have been calculated with the aid of the SCATCHARD—HAMER equation ; then, starting from any liquid composition, the total equilibrium curve has been established by the "trial and error" method, using the constants calculated (Figs. 4 and 5).

The calculation of quaternary equilibrium required the MARGULES constants ; therefore, with the full knowledge of the equilibrium curve, the SCATCHARD—HAMER constants have been transformed into MARGULES constants. This operation has been carried out as follows : at suitable points of the equilibrium curve established by the SCATCHARD—HAMER equation, the MARGULES constants have been calculated, and the binary constants replaceable into the quaternary MARGULES equation had been chosen from the most suitable values by the method of the least squares.

On the basis of our experiences, the difficulties due to the asymmetry of the system and the great differences between boiling points could only be surmounted by this troublesome method.

As may be seen from the equilibrium data of the systems containing aniline (Chapter IV) and from Fig. 3, in the case of the system H—A, respectively, the ascending line of the curve is quite arduous and, particularly in the case of the system H—A, after an abrupt breaking, continues in a straight line.

In the case of binary systems with equilibrium curves of similar shape, equilibrium measurements required for the calculation of precise values of the

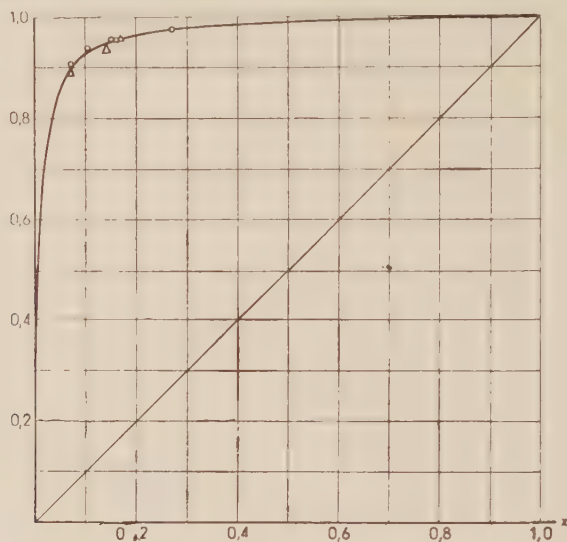


Fig. 4. Equilibrium diagram of the system E—A

○○ values measured, $\triangle\triangle\triangle$ values calculated

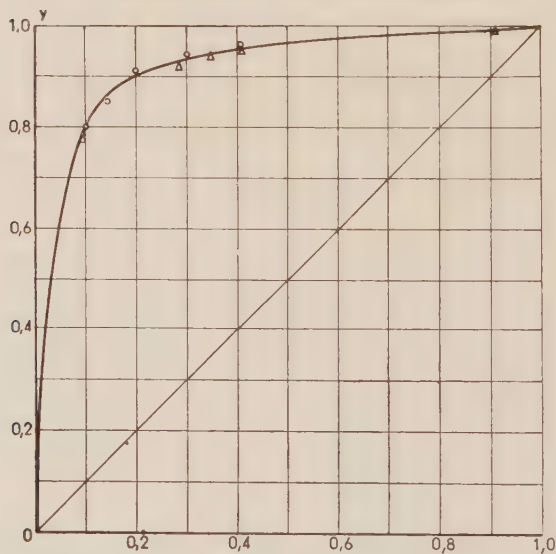


Fig. 5. Equilibrium diagram of the system T—A

○○ values measured, $\triangle\triangle\triangle$ values calculated

constants, can not be carried out at one of the extreme points due to the very high boiling point, while at the other extreme point the relative error of the analysis unusually increased, owing to the exceedingly low concentration of

the less volatile component. In the system H—A the above difficulties have been also crowned by the heterogeneity depending on the temperature.

Therefore, in this system, calculation by the SCATCHARD—HAMER equation and transformation of the constants seemed to be superfluous. Instead, the determination of the constant A_{21} by an indirect method became necessary. This method, elaborated by CARLSON and COLBURN, is based on the correlation

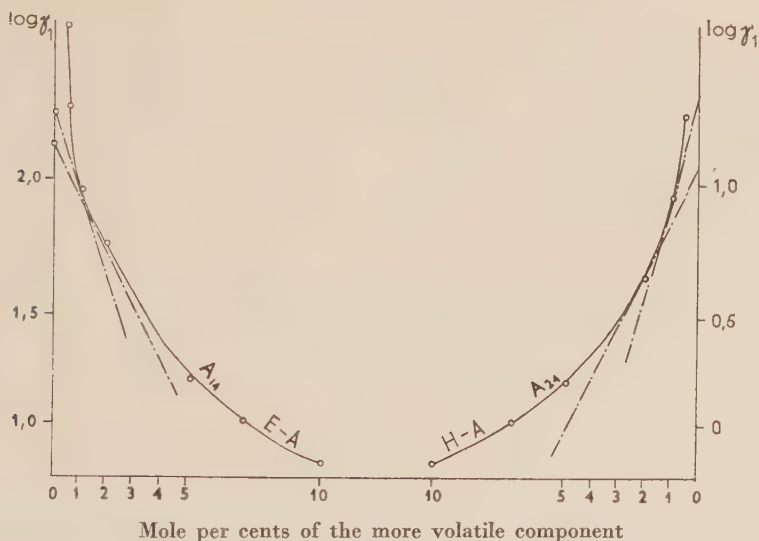


Fig. 6. Determination of values of constants A_{ij} in the systems E—A and H—A, respectively, by graphic extrapolation

of the isotherm pressure of the saturated vapours with the composition, according to the following equations [1]:

$$\gamma_1 = \frac{y_1 P_1}{x_1 P} = \frac{P_0}{x_1 P_1} = \frac{P - p_2}{x_1 P_1} = \left[\frac{P - \gamma_2 x_2 P_2}{x_1 P_1} \right]$$

$$A_{12} = \log \left[\lim_{x_1 \rightarrow 0} \gamma_1 \right] = \log \left[\lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{P - x_2 P_2}{x_1 P_1} \right] \quad (3)$$

Although this method avoids the measurement of equilibrium and the cumbersome analysis, it can only be applied in special cases and serves mainly to test the reliability of the values calculated from the data of measurement.

Drawing the logarithms of the limits of the apparent activity coefficients as functions of the liquid composition, the values of the constants may be determined by extrapolation to the limits. The extrapolation of the values ($\log \lim \gamma_1$) of the system H—A may be seen on Fig. 6.

In order to test the reliability of the method, the analogue value A_{14} was also determined by extrapolation in the case of the system E—A having a similar equilibrium curve. It may be seen in Fig. 6 that the value obtained is in agreement with the MARGULES constants calculated by the SCATCHARD—HAMER equation in the above manner.

The MARGULES equation is unsuitable to describe the complete equilibrium curve of the special shape discussed, since the MARGULES constant greatly varies as a function of the composition.

In our further calculations of the quaternary system, the value of constant valid within the concentration range $x_4 = 0,3-0,6$ was needed. Therefore, the value A_{42} calculated from equilibrium measurements at this part of the equilibrium curve has been accepted.

The accepted values of the binary constants calculated from the data of measurements and used in further (ternary, quaternary) calculations are as follows :

$$\begin{aligned} A_{12} &= 0,83 & A_{13} &= 0,37 & A_{14} &= 2,19 & A_{23} &= 0,17 \\ A_{24} &= 1,29 & A_{34} &= -0,45 & A_{21} &= 0,83 & A_{31} &= 0,96 \\ A_{41} &= -0,95 & A_{32} &= 0,12 & A_{42} &= 0,81 & A_{43} &= 1,50 \end{aligned}$$

2. Ternary systems

In order to determine the four ternary constants of the quaternary equation evolved for the WOHLIAN three suffix MARGULES type containing no quaternary constants, measurements of ternary equilibrium also became necessary [40]. Although it is mentioned in literature that, knowing the 12 binary constants, the ternary constants may be calculated without experimental measurements by the following equations [10] :

$$\begin{aligned} C_{123} &= 0,5 (A_{21} + A_{13} + A_{32}) - (A_{12} + A_{31} + A_{23}) \\ C_{124} &= 0,5 (A_{21} + A_{14} + A_{42}) - (A_{12} + A_{41} + A_{24}) \\ C_{134} &= 0,5 (A_{31} + A_{14} + A_{43}) - (A_{13} + A_{41} + A_{34}) \\ C_{234} &= 0,5 (A_{32} + A_{24} + A_{43}) - (A_{23} + A_{42} + A_{34}) \end{aligned} \quad (4)$$

yet it is a generally established fact, that only approximate values may be obtained, and in order to get reliable values for the constants, measurements of ternary equilibrium are indispensable. The procedure simply neglecting the role of the constants C is similarly unacceptable.

Using the experimental data described in chapter IV, calculations have been carried out by the three suffix MARGULES equations.

As great differences in boiling points mentioned at binary systems also exists in these systems and, partly in consequence of these, a considerable asymmetry manifests itself. It is advisable to calculate with the logarithm the quotient of the activity coefficients. This method in a hidden form involves the

supposition that the temperature gradient of the constants of the equations is almost identical and, respectively, a linear correlation exists between the temperature gradients. Our experiences of the suitability of the equations are shown in Table IX. The evolved ternary equations were the following :

$$E-H-T$$

$$\log \gamma_1/\gamma_2 = 0,83 (x_2 - x_1) + x_3 [0,25 + 1,18 x_1 - 0,05 x_3 - C_{\varrho_{12}} (x_2 - x_1)]$$

$$E-H-A$$

$$\log \gamma_1/\gamma_2 = 0,83 (x_2 - x_1) + x_4 [1,38 - 6,28 x_1 - 0,48 x_4 - C_{\varrho_{12}} (x_2 - x_1)]$$

$$E-T-A$$

$$\log \gamma_1/\gamma_3 = 1,5 (x_4 - x_3) - 0,59 x_3^2 + 1,18 x_1 x_3 + 0,69 x_4 - 6,28 x_1 x_4 + 1,95 x_4^2 - x_4 C_{\varrho_{13}} (x_3 - x_4)$$

$$H-T-A$$

$$\log \gamma_2/\gamma_3 = 0,12 (x_3 - x_2) + 0,05 x_3^2 - 0,1 x_2 x_3 + x_4 [-0,21 - 0,96 x_2 + 1,95 x_4 - C_{\varrho_{23}} (x_3 - x_2)] \quad (5)$$

Comparing the data of equilibrium measurements in identical systems, it turned out, that the values of ternary constants showed a certain scattering. The observed differences can be partly explained, apart from the reasons mentioned in the case of binary systems, by the fact that the results were not acceptable when the values of the expressions constituting the coefficients of the constants C of the equations described above were low, since the value of the denominator of the fraction obtained when expressing the constant C was very low. According to our experiences, the values $C_{\varrho_{12}}$, $C_{\varrho_{23}}$, and $C_{\varrho_{31}}$ calculated from the values $\log \gamma_1/\gamma_2$, $\log \gamma_2/\gamma_3$ and $\log \gamma_3/\gamma_1$ determined from the equilibrium of a given system are not equal. It seemed advisable to use in the subsequent calculations the mean values selected on the basis of theoretical considerations. It is to be noted that the extreme values are not shown in Table IX.

Table IX

	E-H-T	C_{123}		E-H-A	C_{124}
	1.	2.		1.	2.
$C_{\varrho_{12}} = C_{\gamma_1/\gamma_2}$	+ 2,85	+ 0,49	$C_{\varrho_{12}} = C_{\gamma_1/\gamma_2}$	- 1,08	- 0,76
$C_{\varrho_{23}} = C_{\gamma_2/\gamma_3}$	- 1,67	—	$C_{\varrho_{24}} = C_{\gamma_2/\gamma_4}$	- 5,58	- 3,60
$C_{\varrho_{31}} = C_{\gamma_3/\gamma_1}$	+ 0,53	+ 1,47	$C_{\varrho_{41}} = C_{\gamma_4/\gamma_1}$	—	—

	E-T-A	C_{134}		H-T-A		C_{234}
	1.	2.		1.	2.	3.
$C_{\varrho_{13}} = C_{\gamma_1/\gamma_3} \dots$	+ 6,63	+ 4,73	$C_{\varrho_{23}} = C_{\gamma_2/\gamma_3} \dots$	- 4,12	- 2,03	- 2,10
$C_{\varrho_{34}} = C_{\gamma_3/\gamma_4} \dots$	- 1,59	- 2,72	$C_{\varrho_{34}} = C_{\gamma_3/\gamma_4} \dots$	- 6,86	—	—
$C_{\varrho_{41}} = C_{\gamma_4/\gamma_1} \dots$	+ 9,56	+ 2,96	$C_{\varrho_{42}} = C_{\gamma_4/\gamma_2} \dots$	- 5,13	- 1,60	- 1,51

As a test, the vapour-liquid relations of another ternary equilibrium measured experimentally were established by substituting ternary constants calculated from values of experimental measurements of equilibria.

Substituting the mean values of the constants, differences in molar fractions were greater than in calculations carried out by individual ternary constants. This follows from the nature of the equations and from the facts mentioned above.

3. Quaternary system

There are three ways to calculate the relations of the vapour-liquid equilibrium of a quaternary system.

1. The first way of carrying out equilibrium calculations is to substitute ternary constants calculated from the binary constants. According to literature, this way did not seem promising. In some calculations attempted by the authors, however, the result compared with data of the measurement was better than expected, apart from some very irregular values.

This fact was mainly surprising, because the values C_{ijk} calculated from the binary constants showed considerable deviations from the ternary constants derived from values calculated from the equilibrium measurements of ternary systems. It is to be noted, that even when absolute values do not show considerable differences as *e. g.* in the case of C_{123} , in consequence of the difference in sign also this constant may show irregular values in calculations of quaternary equilibrium.

2. Another way to carry out calculations of quaternary equilibrium is to use values calculated from measurements of ternary equilibrium. This method has two variations. According to the undoubtedly more precise, but more complicated procedure the suitable ternary constants should be substituted into the quaternary equations for the value C_{ijk} obtained at cyclic permutation. The disadvantage of this procedure is, besides its complexity, that owing to the causes mentioned, it requires at the calculations of ternary systems reliable ternary equilibrium measurements in several different concentration ranges.

Another, more simple solution employed also by us, is to calculate with the mean values of ternary constants. In consequence of the aforesaid reasons this did not seem promising. The results obtained here were usually acceptable, nevertheless in some cases the number of extreme values was as high as that of values y_i , showing an acceptable agreement with those obtained by experiments.

The reliability of the calculated values in various equilibria depends on the fact, whether the ternary constants in the corresponding quaternary equation play a decisive, less important, or negligible role, according to the order of magnitude of the term containing the ternary constant related to other terms. In quaternary mixtures of different composition the alternation of values

showing good agreement and of extreme values may be explained by the variation of the values x_i .

3. A third possibility is the calculation of ternary constants by the data of composition of measurements of quaternary equilibrium. In this case, calculations were carried out by the quaternary equation, using the logarithms of the activity coefficients.

The logarithms of the activity coefficients calculated from measurements of quaternary equilibrium, as well as, the differences of the values, obtained by the appropriate quaternary MARGULES equation, without taking into consideration the expressions containing the ternary constants, have been evolved in equations as functions of ternary constants.

One member of the equation system is as follows:

$$\begin{aligned} \Delta Q \gamma_1 = & (1 - 2x_1)(x_2x_3C_{123} + x_2x_4C_{124} + x_3x_4C_{134}) - 2x_2x_3x_4C_{234} = \\ = & \{x_1^2[A_{12} + 2x_1(A_{21} - A_{12})] + x_3^2[A_{13} + 2x_1(A_{31} - A_{13})] + \\ & + x_4^2[A_{14} + 2x_1(A_{41} - A_{14})] + \\ & + x_2x_3[A_{21} + A_{13} - A_{32} + 2x_1(A_{31} - A_{13}) + 2x_3(A_{32} - A_{23})] + \\ & + x_2x_4[A_{21} + A_{14} - A_{42} + 2x_1(A_{41} - A_{14}) + 2x_4(A_{42} - A_{24})] + \\ & + x_3x_4[A_{31} + A_{14} - A_{43} + 2x_1(A_{41} - A_{14}) + 2x_4(A_{43} - A_{34})] + \\ & + 2x_2x_3x_4(A_{42} - A_{24})\} - \log \gamma_1 \end{aligned}$$

According to the four components, the linear equation system composed of four equations and containing four unknown factors has been solved by using the data of measurement of quaternary equilibrium No. 1, and the values of the ternary constants obtained have been summarized in Table X. The ternary constants calculated from binary constants, as well as, the ternary constants calculated from ternary measurements are also shown in Table X.

Table X

	Average constants calculated from ternary measurements	Ternary constants calculated from binary constants	Ternary constants calculated from the quaternary measurement No. 1
C_{123}	+ 1,0	- 0,32	- 2,26
C_{234}	- 2,0	+ 1,19	+ 1,2
C_{124}	- 2,0	+ 1,33	- 0,046
C_{134}	+ 3,0	+ 2,84	+ 2,22

Attempts to reduce equations operating with logarithms of q to ternary constants were unsuccessful.

The calculation of quaternary vapour-liquid equilibrium with the aid of the ternary constants obtained by the way mentioned former from quaternary

measurement No. 1 obliquely means a method of calculation by equations containing a quaternary constant.

This method, although not mentioned so far in literature, and although it requires a quaternary measurement, avoids cumbersome and often difficult ternary equilibrium measurements, and tedious calculations in evaluating these measurements.

As a comparison, and in order to indicate the suitability of the method, equilibrium data obtained by experiments are shown in Table XI. These values,

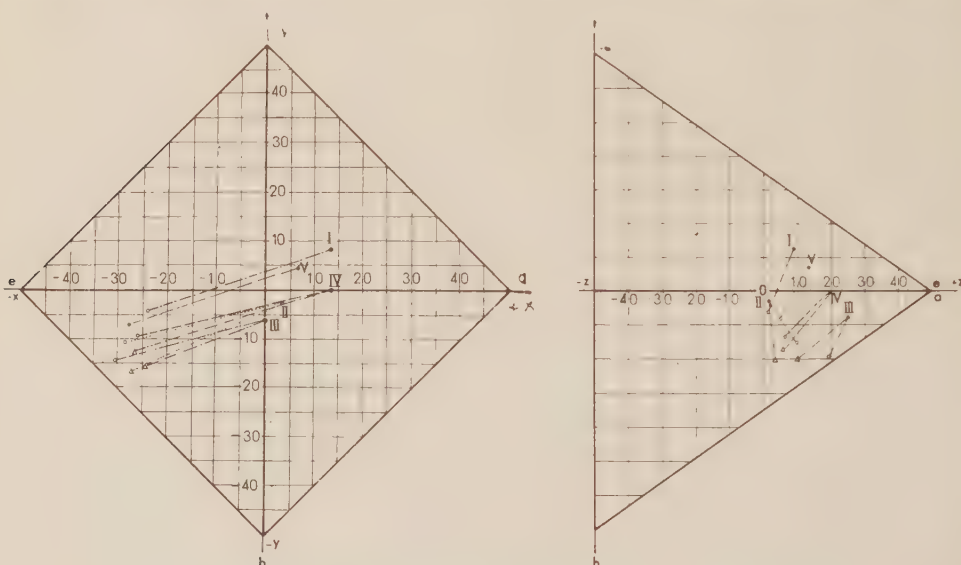


Fig. 7. Data of the vapour-liquid equilibrium of the system E—H—T—A

$$x = \frac{a - e}{2}$$

$$y = \frac{t - h}{2}$$

$$z = \frac{(a + e) - (t - h)}{2}$$

e = mole per cents of ethanol

h = mole per cents of heptane

t = mole per cents of toluene

a = mole per cents of aniline

x, y, z = coordinates

○ ○ ○ values measured

△ △ △ values calculated

Table XI

	I		II		III		IV		V	
	mea- sured	calcd.	mea- sured	calcd.	mea- sured	calcd.	mea- sured	calcd.	mea- sured	calcd.
y_1	0,500	0,500	0,580	0,515	0,620	0,565	0,541	0,544	0,578	0,568
y_2	0,283	0,283	0,309	0,385	0,320	0,370	0,316	0,345	0,267	0,276
y_3	0,196	0,196	0,100	0,081	0,035	0,012	0,121	0,095	0,143	0,139
y_4	0,021	0,021	0,011	0,019	0,015	0,023	0,022	0,016	0,012	0,017

further the values calculated in the manner described above, are represented, by the aid of a method of quaternary representation reviewed in one of our previous articles [27], also in a diagram in Fig. 7.

The values of Table XI and the diagram of Fig. 7 prove that the described method of calculation for establishing the equilibria of quaternary vapour-liquid systems has an accuracy satisfying the demands of industrial practice, and, owing to its relative simplicity, its use is of advantage.

SUMMARY

The vapour-liquid equilibrium of the system ethanol—heptane—toluene—aniline was investigated in detail. Subsequent to evolving the method of analysis of this quaternary system, the vapour-liquid equilibria of the corresponding binary and ternary systems, further that of the quaternary system were established. The possible binary and ternary systems were examined as regards the field of application of theoretical calculations, and the values of the corresponding MARGULES constants, in certain cases also those of the VAN LAAR constants were calculated.

On the basis of the binary constants, a new method of calculation was evolved for the determination of quaternary equilibria with the use of the three-index MARGULES equation.

LITERATURE

1. H. C. CARLSON and A. P. COLBURN: *Ind. Eng. Chem.* **34**, 581 (1942).
2. J. J. VAN LAAR: *Z. phys. Chem.* **185**, 35 (1929).
3. E. A. GUGGENHEIM: *Proc. Roy. Soc. A* **148**, 305 (1935).
4. G. SCATCHARD and W. J. HAMER: *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1805 (1935).
5. R. GILMONT, E. A. NEINMAN, F. KRAMER, E. MILLER, N. HASHMALL and D. F. OTHMER: *Ind. Eng. Chem.* **42**, 120 (1950).
6. D. JORDAN, J. A. GERSTER, A. P. WOHL and K. COLBURN: *Chem. Eng. Progr.* **46**, 601 (1950).
7. R. R. WHITE: *Petr. Proc.* **3**, 1174 (1953).
8. W. SWIETOSLAWSKY: *Ebulliometric Measurements* (Reinhold) 1945.
9. C. A. GLOVER and C. P. HILL: *Anal. Chem.* **25**, 1379 (1953).
10. J. PERRY: *Chem. Eng. Handbook* (McGraw Hill Co.) 1950.
11. C. S. CARLSON, A. E. SCHUBERT and M. R. FENSKE: *Ind. Eng. Chem.* **18**, 109 (1946).
12. E. C. BROMILEY and D. QUIGGLE: *Ind. Eng. Chem.* **25**, 1136 (1953).
13. M. MOKMATKIN: *Усп. Хим.* (Advances in Chem.) **14**, 148 (1945).
14. R. RAW: *J. Soc. Chem. Ind.* **66**, 451 (1947).
15. V. V. UDOPENKO and S. F. BABAK: *Ж. Общ. Хим.* (J. Gen. Chem.) **17**, 655 (1947).
16. L. M. ROSENBERG and I. S. GENEK: *Dokl. Ak. Nauk SSSR, Dokl. Akad. Nauk CCCP* (Communs. Acad. Sci. SSSR) **84**, 523 (1952).
17. O. REDLICH, C. M. GABLE, A. K. DUNLOP and R. W. MILLER: *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4153 (1950).
18. O. REDLICH, C. M. GABLE, C. M. BEASON and R. W. MILLER: *ibid.* **72**, 4161 (1950).
19. J. UNTERZAUCHER: *Ber.* **73**, 391 (1940).
20. L. MÁZOR: *M. Kém. Lapja* **10**, 77 (1955).
21. D. M. MITCHELL, I. HAWKINS and W. SMITH: *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 715 (1944).
22. H. K. BAUER: *Die organische Analyse* (1950).
23. A. S. HUSSEY and J. E. MAURER: *Anal. Chem.* **24**, 1642 (1952).
24. O. J. TOMICH and J. VALCHA: *Chem. Listy* **44**, 283 (1950).
25. W. F. WAGNER and W. B. KAUFMAN: *Anal. Chem.* **25**, 538 (1953).
26. P. C. MARKUNAS and J. A. RIDDICH: *Anal. Chem.* **23**, 337 (1951).
27. J. HOLLO and GY. EMBER: *Yearbook of the Inst. Agr. Techn. Chem. Tech. Univ. Budapest* (1954) (in Hungarian).
28. E. ERDŐS and I. PUCHLY: *Chem. Listy* **46**, 321 (1952).
29. B. FABUSS and GY. KOLLÁR: *Magy. Kém. Folyóirat* **58**, 246 (1952).
30. GY. KOLLÁR: *ibid.* **58**, 324 (1952).

31. J. HOLLÓ and A. WIEG : Yearbook of the Inst. Agr. Techn. Chem. Tech. Univ. Budapest (1954) (in Hungarian).
32. L. SIEG : Chem. Eng. **22**, 322 (1950).
33. H. H. STEINHAUSER and R. H. WHITE : Ind. Eng. Chem. **41**, 2912 (1949).
34. A. ROSE and R. T. WILLIAMS : Ind. Eng. Chem. **47**, 1528 (1955).
35. G. N. LEWIS : Proc. Am. Acad. Arts Sci. **37**, 49 (1901).
36. K. WOHL : Trans. Am. Inst. Chem. Eng. **42**, 215 (1946).
37. E. HÁLA, V. FRIED, J. PICK, and O. VILIM : Chem. Listy **47**, 1274 (1953).
38. O. A. HOUGEN and K. M. WATSON : Chemical Process Principles. (J. Wiley & Sons, Inc.) 1950.
39. E. A. GUGGENHEIM : Proc. Roy. Soc. **41 A**, 183 (1944).
40. E. HÁLA, J. PICK, V. FRIED, and O. VILIM : Rovnováha kapalínápára, Prague (1955).
41. K. WOHL : Private communication (1946).
42. J. MAREK : Chem. Listy **47**, 1739 (1953).
43. C. H. HORSLEY : Azeotropic Data (A. C. S., Washington) (1952).
44. JU CHIN CHEW and CHIN CHEN TUNG : Chem. Eng. Progr. **46**, 44 (1950).
45. C. WRIGHT : J. Phys. Chem. **37**, 233 (1933).
46. R. WHITE : Trans. Am. Inst. Chem. Engrs. **41**, 539 (1945).
47. T. E. SMITH and R. F. BONNER : Ind. Eng. Chem. **41**, 2867 (1949).

Notations

E	ethanol
H	heptane
T	toluene
A	aniline
n_D^{20}	refractive index measured on the "D" line of sodium
x_i	mole fraction of the component "i" in the liquid phase
y_i	mole fraction of the component "i" in the vapour phase
Indices	1, 2, 3, 4, and i, j, k, l , resp. : designation of the components in order of decreasing relative volatilities
p_i	partial pressure of the component "i"
P_i	equilibrium vapour-pressure of the component "i"
P	total pressure of the mixture
γ_i	activity coefficient of the component "i"
A and B, or A_{ij} and A_{ji}	values of $\log \gamma_i$ and $\log \gamma_j$ belonging to the marginal cases $x_i = 0$ and $x_i = 1$; binary constants of the VAN LAAR and MARGULES equations
C_{ijk}	constant of the equations (MARGULES and VAN LAAR, resp.) determining the activity coefficients of the components of the ternary system consisting of the components i, j , and k
Q_{ij}	quotient of the activity coefficients of the components "i" and "j"

UNTERSUCHUNG DES DAMPF—FLÜSSIGKEIT GLEICHGEWICHTES DES QUATERNÄREN SYSTEMS ÄTHANOL—HEPTAN—TOLUOL—ANILIN

J. HOLLÓ, GY. EMBER, T. LENGYEL und A. WIEG

(Institut für Landwirtschaftliche Chemische Technologie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 20. Mai 1956

Zusammenfassung

Das Dampf-Flüssigkeit Gleichgewicht des Systems Äthanol—Heptan—Toluol—Anilin wurde ausführlich untersucht. Nach Entwicklung der Analysenmethode des quaternären Systems wurden die Dampf-Flüssigkeit Gleichgewichte der betreffenden binären und ternären Systeme bzw. des quaternären Systems ausgemessen. Die binären und ternären Systeme wurden bezüglich des Anwendungsgebietes der theoretischen Berechnungen der Reihe nach untersucht, und die entsprechenden MARGULESschen bzw. in einigen Fällen auch die VAN LAARSchen Konstanten bestimmt.

Unter Anwendung der binären Konstanten wurde eine neue Berechnungsmethode für die Bestimmung von quaternären Gleichgewichten mit Hilfe der drei-indexigen MARGULESschen Gleichung entwickelt.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРО-ЖИДКОСТНОГО РАВНОВЕСИЯ ЧЕТВЕРТИЧНОЙ СИСТЕМЫ ЭТАНОЛ—ГЕПТАН—ТОЛУОЛ—АНИЛИН

Я. ХОЛЛО, ДЬ. ЭМБЕР, Т. ЛЕНДЕЛ И А. ВИГ

(Институт сельскохозяйственной химической технологии Технического Университета, г. Будапешт)

Поступило 20. мая 1956 г.

Резюме

Авторы изучали паро-жидкостное равновесие системы этанол—гептан—толуол—анилин. После разработки анализа четвертичной системы провели измерение паро-жидкостного равновесия касательных бинарных и третичных систем, а также четвертичной системы. Исследуя по очереди бинарные и третичные системы, установили возможность применения теоретических расчетов и рассчитали соответствующие константы Маргулеса, а в отдельных случаях константы ван Лаара.

Пользуясь бинарными константами разработали новый метод расчета для определения равновесия четвертичных систем помощью 3-х показательного уравнения Маргулеса.

Prof. Dr. János HOLLÓ

György EMBER

Tamás LENGYEL

András WIEG

} Budapest, XI., Gellért tér 4.

PHOTOMETRISCHES VERFAHREN ZUR VANADIUM- UND CHROMBESTIMMUNG MIT VARIAMINBLAU

L. ERDEY und F. SZABADVÁRY

(Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 11. Juli 1956

Es sind ziemlich viel Verfahren zur kolorimetrischen Bestimmung des Vanadiums bekannt, die jedoch alle mannigfaltige Nachteile besitzen. Der gemeinsame Fehler besteht meistens in der geringen spezifischen Extinktion der Methoden. Die verbreitetste Methode benützt Wasserstoffperoxyd als Reagens, das mit Vanadin eine rötliche Färbung liefert [1]. Nach MEYER und PAWLETTA [2] ist die entstehende Verbindung ein komplexes Peroxysalz, dessen schwaches Absorptionsmaximum bei den niedrigsten Wellenlängen des sichtbaren Spektrums liegt. Molybdän, Titan und Eisen, also die häufigsten Begleitelemente des Vanadiums stören die Bestimmung, ihre Elimination wird durch Bindung in Komplexform bzw. Messung bei zwei verschiedenen Filtern erreicht. Die Phosphorwolframsäure benützende Methode [3] gründet sich auf das Zustandekommen einer Heteropolysäure, ihre Genauigkeit hängt, wie bei derartigen Verfahren im allgemeinen, sehr von den Versuchsumständen ab. Auch die Absorption der entstehenden gelben Verbindung ist ziemlich schwach. Wird das Komplexsalz mit Zinn-(II)chlorid reduziert, so entsteht eine violette Verbindung, deren Absorption schon stärker ist [4]. Derart können noch 4 $\mu\text{g/ml}$ Vanadium bestimmt werden. Mit Ammoniummolybdänat gibt Vanadium eine gelbe Färbung, die zur kolorimetrischen Bestimmung ebenfalls herangezogen werden kann [5]. Das Verfahren wünscht ein neutrales Medium. In saurer Lösung verschwindet die Färbung rasch. Hier muß noch Phosphorsäure zugesetzt werden, wodurch eine farbige stabilere, kolorimetrierbare Heteropolysäure entsteht [6]. Aus der Reihe der anorganischen Reagentien soll noch das Kaliumhexacyanoferrat(II) erwähnt werden, das das fünfwertige Vanadium zu vierwertigem reduziert und dann damit eine grünliche, meßbare Komplexverbindung liefert [7]. Die Methode ist nicht allzu empfindlich und wird von sehr vielen Ionen gestört. 8-Hydroxychinolin verbindet sich mit Vanadium zu einer dunkelvioletten Verbindung, die mit Chloroform extrahiert werden kann [8]. Das sehr pH-empfindliche Verfahren wird ebenfalls von sehr vielen, schwer zu beseitigbaren Ionen gestört. Mit Strychnin erhält man eine Orangefärbung, die zur kolorimetrischen Bestimmung ebenfalls empfohlen wurde [9]. Die Anwendung der hiezu nötigen konzentriert schwefelsauren Lösung ist jedoch ziemlich unbequem. Das Diphenyl-

amin gibt mit Vanadium eine intensive blaue Färbung, die eine weit empfindlichere Bestimmung als alle vorangehenden Verfahren ermöglicht [10]. Ein Vorteil des Verfahrens ist, daß das Eisen(III) mit dem Reagens keine Färbung liefert, der Nachteil jedoch besteht in seiner beträchtlichen Ungenauigkeit, Instabilität und pH-Abhängigkeit, die neben mehreren Verfassern [11, 12] auch bei unseren diesbezüglichen Versuchen beobachtet wurde.

Die Notwendigkeit der Bestimmung von geringen Mengen des Vanadiums kommt in der Praxis ziemlich oft vor, da es ja als Legierungsbestandteil bzw. Verunreinigung in den Produkten der Stahl-, Tonerde- und Aluminiumindustrie häufig zu finden ist. Es wurde deshalb versucht das von uns zu anderen Bestimmungen erfolgreich benützte Variaminblau [13, 14] zur kolorimetrischen Bestimmung des Vanadiums heranzuziehen. Das Redoxnormalpotential des Systems V(V)—V(IV) liegt mit ungefähr 0,05 Volt höher als das Umschlagspotential des Systems Variaminblau Ox/Red. Das fünfwertige Vanadium oxydiert folglich das Variaminblau zu einer intensiv blauen Verbindung, deren spezifisches Absorptionsvermögen jenes der bisher aufgeführten Verfahren weit übertrifft. In Tab. I sind die Extinktionswerte des Variaminblauverfahrens mit jenen der üblichsten anderen Vanadiumbestimmungsverfahren verglichen.

Tabelle I

Reagens	E_k	
	100 $\mu\text{g V}$	400 $\mu\text{g V}$
Wasserstoffperoxyd ...	0,02	0,08
Ammoniummolybdat ..	0,04	0,16
Diphenylamin	0,22	0,79
Variaminblau	0,28	1,10

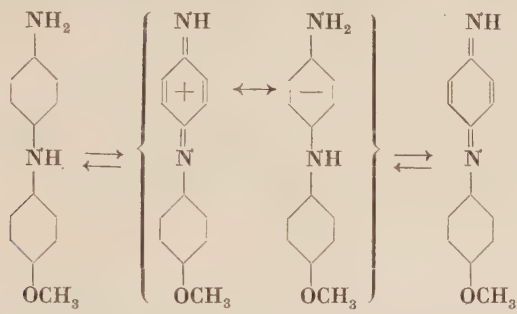
Wo Vanadium vorhanden ist, kann im allgemeinen auch Chrom gefunden werden. Das Chromat gibt mit Variaminblau dieselbe Färbung wie Vanadium. Es wurde deshalb auch die Bestimmungsmöglichkeit des Chroms, weiterhin im Falle der gleichzeitigen Anwesenheit beider Elemente untersucht.

Das Chrom besitzt nicht sehr viele kolorimetrische Bestimmungsmöglichkeiten. In Form von Chromat bzw. Dichromat kann man zwar direkt kolorimetrieren, die Extinktionswerte sind jedoch sehr niedrig und dazu säurekonzentrationsempfindlich. Einer von uns und INCZÉDY [15] fanden zur Chrombestimmung in Aluminium die Diphenylcarbазidreaktion hochempfindlich. Das kleine Oxydationsäquivalent des Chroms ließ erhoffen, daß das Variaminblau sich ebenfalls als ein empfindliches Reagens des Chroms bewähren wird. Tab. II zeigt, daß die damit erhaltenen Extinktionswerte wahrlich jenen mit Diphenylcarbазid nahestehen.

Tabelle II

Reagens	E_k
	100 $\mu\text{g Cr}$
Diphenylcarbazon	1,15
Variaminblau	0,76

Laut der Befunde von einem von uns und BODOR [16] wandelt sich das Variaminblau (4-Amino-4'-methoxydiphenylamin-HCl) in schwach oxydierenden Lösungen zu einem blauen, in stark oxydierenden Lösungen zu einem roten Produkt um. Nähere Untersuchungen zeigten, daß das intensiv blaue Produkt wahrscheinlich eine merichinoidale (eventuell semichinoidale?) chinhydronartige Molekülverbindung ist, deren Moleküle aus einem Molekül oxydierten und einem Molekül reduzierten Variaminblau bestehen :



Zu kolorimetrischen Messungen ist die blaue Farbe des Übergangsproduktes geeignet. In je höherem Maße das Übergangsprodukt zur Ausbildung kommt, in umso breiteren Grenzen erhält man eine mit dem zu bestimmenden oxydierenden Ion lineare Extinktion. Läuft die Intermediärbildung in geringem Maße vor sich, so bildet sich schon auf Einwirkung von relativ geringem Oxydationsmittel neben dem blauen Produkt auch das rote, vollständig oxydierte Chinon-diimid, demzufolge die Färbung der Lösung einen violetten Ton erhält ; das Absorptionsmaximum der Lösung verschiebt sich aus diesem Grund allmählich in Richtung der kürzeren Wellenlängen. Diese Verschiebung des Absorptionsmaximums ist aus Tab. III ersichtlich, wo die zu drei verschiedenen Chromat-

Tabelle III

Cr μg	Küvettenlänge cm	E		
		S 35	S 57	S 61
75	1	0,46	0,63	0,56
150	0,5	0,57	0,64	0,44
300	0,25	0,60	0,60	0,31

konzentrationen (75, 150 und 300 μg) gehörenden, bei drei verschiedenen Filtern des Pulfrich-Photometers (53, 57, 61) mit 2 ml 0,5%iger Variaminblaulösung gemessen Extinktionswerte dargestellt sind. Aus den Angaben ist es ersichtlich, daß im Falle von 300 μg Chromat das Absorptionsmaximum schon deutlich von Wellenlänge 570 $m\mu$, wo das Maximum des reinen Übergansproduktes liegt, in Richtung nach Wellenlänge 530 $m\mu$ gewandert ist. Zwecks besserer Veranschaulichung des Gesagten wurden die Ergebnisse dieser Messungen auch graphisch in Abb. 1 dargestellt. (Die Extinktionswerte sind, um sie besser vergleichen zu können, nicht auf 1 cm Küvettenlänge umgerechnet.)

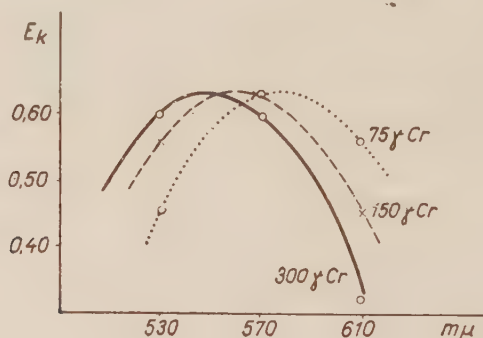


Abb. 1

Wird mehr Reagens benützt, so verschiebt sich das Gleichgewicht infolge der Konzentrationszunahme der reduzierten Form in Richtung der Merichinoidbildung, demzufolge die erwähnte Absorptionsmaximumverschiebung vermieden werden kann. In den vorangehenden Mitteilungen wurde schon die Erfahrung erwähnt, daß mit wachsender Konzentration der oxydierenden Ionen die Stabilität der Färbung abnimmt. Dies wird augenscheinlich durch das Chinondiimid verursacht, das sich in diesem Falle schon in einer gewissen Menge bildet, wenn auch nicht in solchem Maße, daß eine bemerkbare Maximumverschiebung verursacht werden könnte. Das Chinondiimid zerfällt rasch infolge von Hydrolyse, welcher Vorgang das Gleichgewicht in Richtung der Zersetzung des Merichinoids verschiebt. Derselbe Vorgang erklärt auch die Instabilität der Färbung in zu sauren Lösungen. Ein solches Medium begünstigt nämlich ebenfalls die Hydrolyse des roten Produktes. Die Reagenskonzentration beeinflusst die Extinktionswerte nicht. Diese Feststellung steht im Gegensatz zu unseren vorangehenden Mitteilungen [13, 14], worin behauptet wurde, daß mit wachsender Reagensmenge die Extinktionswerte unproportional in geringem Maße zunehmen. Dieser frühere Befund muß auf Grund neuerer Versuche als irrtümlich betrachtet werden. Die Reagenslösung erhält nämlich gewöhnlich immer einen gewissen blauen Stich, dieser durch den Luftsauerstoff verursachte Blindwert summiert sich infolge der vielen bestehenden Gleichgewichte nicht vollständig additiv

mit den Extinktionswerten, hieraus ergab sich die unrichtige Beobachtung. Die neuen Versuche wurden mit Reagenslösungen ausgeführt, die vor jedem Experiment mit Wasserstoff reduziert wurden. Es wurde dabei gefunden, daß die Extinktionswerte von der Reagensmenge unabhängig sind.

Lösungen und Geräte

Vanadiumstammlösung: 0,4592 g p. a. Ammoniumvanadat (NH_4VO_3) wurden in 100 ml Wasser gelöst, aus der Lösung 10 ml auf 1 Liter verdünnt. 1 ml der erhaltenen Lösung enthält 20 μg Vanadin.

Chromstammlösung: 0,7468 g p. a. Kaliumchromat wurden in 100 ml Wasser gelöst, daraus 10 ml auf 1 Liter verdünnt. Die Lösung enthält 20 μg Chrom/ml.

Variaminblaulösung: 0,5 g p. a. Variaminblau B Base wurden in 4–5 ml n HCl unter mäßigem Erwärmen gelöst und mit Wasser auf 100 ml ergänzt. Die Lösung wird an einem dunklen Orte aufbewahrt. Da der Luftsauerstoff die Lösung langsam oxydiert, bereite man nicht mehr davon, als einen 1–2tägigen Bedarf. Steht nur technisches, für die Textilfärberei hergestelltes Variaminblau zur Verfügung, so wird dies folgendermaßen gereinigt [17]: 100 g des Farbstoffes und 4 g Natriumdithionit werden in 2 l heißem Wasser gelöst und mit 15 g Aktivkohle bis Farblöslichkeit behandelt. Nach der Filtration wird die Lösung mit 500 ml gesättigter Kochsalzlösung ausgesalzen, nach Abkühlung die ausgeschiedenen weißen Kristalle abfiltriert und danach in einem Vakuumexsikkator getrocknet. Optimale Ausbeute: 65–70 g. Laut der theoretischen Erörterungen wäre die Benützung von je mehr Reagenslösung zur Bestimmung günstig, da in diesem Falle die rote Komponente in um so geringerem Ausmaße entsteht. In der Praxis benützten wir trotzdem nur 2 ml Reagenslösung zu einer Messung, da mehr davon angewendet, der Blindwert der Lösung die Ergebnisse in geringem Maße schon beeinträchtigen kann. Bei 2 ml ist er noch ganz zu vernachlässigen.

Pufferlösung: Sie enthält 925 ml 0,1n Essigsäure und 75 ml 0,1n Natriumacetatlösung im Liter.

Die Kolorimetrierungen erfolgten mit Filter S 57 des Pulfrich-Photometers.

Untersuchung der Versuchsbedingungen

Unsere Versuche zeigten, daß der Extinktionswert zahlenmäßig zwischen pH 1 und 5 vom pH unabhängig, die Farbenbeständigkeit jedoch davon abhängig ist. Die beständigste Färbung erhält man bei pH 2–3, wo auch noch nach zwei Stunden keine Extinktionswertabnahme beobachtet wurde. In 0,1n salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung muß die Messung binnen 10 Minuten nach Reagenszusatz erfolgen, da danach die Extinktionswerte abnehmen. In salpetersaurer Lösung von 0,01n Konzentration ist die Bestimmung noch ausführbar, beträgt die Konzentration 0,1n, so ist das Medium zur Bestimmung ungeeignet. In n Lösungen von starken Säuren erscheint ein anderer Farbton, im ersten Augenblick sind die Extinktionswerte höher als bei anderen pH-Werten, danach nehmen sie aber sehr rasch ab. In solchen Lösungen kann keine Bestimmung mehr erfolgen. Wachsende Mengen des zu bestimmenden Ions, wie dies schon erwähnt wurde, beeinflussen ebenfalls die Stabilität. In den oben angegebenen Zeitgrenzen ist innerhalb der folgenden Konzentrationsgrenzen dieser nicht allzusehr beträchtliche Faktor schon in Betracht gezogen. Im Falle von Chromat entsteht das Extinktionsmaximum augenblicklich nach Reagenszusatz, man kann sogleich kolorimetrieren, im Falle von Vanadium stellt es sich langsamer ein, weshalb man mit der Messung nur 10 Minuten nach Reagenszusatz beginne. Wird

jedoch Vanadium mit anderen oxydierenden Salzen (z. B. Chromat, Eisen(III), usw.) gleichzeitig bestimmt und die gemeinsame Extinktion gemessen, so stellt sich das Maximum interessanter Weise augenblicklich ein.

Das Verfahren ist zur Bestimmung von 0,5–12 $\mu\text{g/ml}$ Vanadium und 0,2–4 $\mu\text{g/ml}$ Chrom geeignet. Über diesen Werten verläuft die Extinktionskurve nicht mehr linear zur Konzentration (Abb. 2). Laut der Reaktion ist es

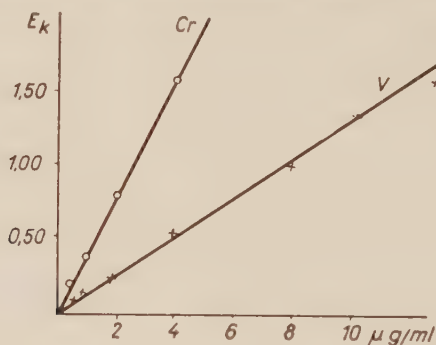


Abb. 2

klar, daß äquivalente Mengen der verschiedenen Ionen dieselben Extinktionswerte liefern. Eine Bestimmung mit Variaminblau ist folglich um so empfindlicher, je weniger das Äquivalentgewicht des betreffenden Ions beträgt. Die obere Grenze der Bestimmung kann mit mehr Reagensanwendung erhöht werden, da dadurch die Bildung des, die Abweichung von der Geraden verursachenden, Chinondiimids zurückgedrängt wird.

Arbeitsvorschrift

Die Konzentration der zu bestimmenden Lösung wird so gewählt, daß auf 50 ml Endvolumen berechnet die Lösung 25–600 μg Vanadium bzw. 10–200 μg Chrom(VI) enthalte. Die Lösung soll höchstens schwach sauer sein. Den nicht mehr als 25 ml betragenden Lösungsanteil bringt man in einen 50 ml Meßkolben, fügt 2 ml Variaminblaulösung zu und füllt mit der Pufferlösung bis zur Marke auf. Nach dem Umschütteln kolorimetriert man im Falle von Chrom sofort, im Falle von Vanadium nach 10 Minuten mit Filter S 57 des Pulfrich-Photometers gegen dest. Wasser. Die Eichkurve wird mit Hilfe der Stammlösungen (siehe unter Lösungen) ermittelt.

Sind Vanadium und Chrom in reduzierter Form anwesend, so müssen sie vorerst oxydiert werden. Die *Oxydation des Vanadiums* erfolgt mit Kaliumpermanganat, dessen Überschuß mit Oxalsäure reduziert wird. Diese Reduktion soll nicht über 50° C erfolgen, da ein größerer Oxalsäureüberschuß bei erhöhter Temperatur das Vanadium neuerdings reduzieren kann. Übrigens stört auch noch ein größerer Überschuß von Oxalsäure nicht (Tab. IV).

Tabelle IV

V μg	2%ige Oxal- säurelösung ml	E _k	Bemerkung
200	0	0,54	
200	1	0,54	
200	2	0,54	bei Zimmer- temperatur
200	20	0,54	
100	2	0,27	
100	20	0,27	
200	2	0,52	bei 60° C
200	20	0,46	
200	2	0,10	bei 100° C
200	20	0,02	

Verfahren: Die zu bestimmende Lösung wird in einem kleinen Becher mit 1 ml 1n Schwefelsäure angesäuert, danach das Volumen auf 20–25 ml eingedampft. Nun wird aus einer Pipette so viel 0,1n Kaliumpermanganatlösung hinzugefügt, bis die Lösung eine rosa Färbung erhält. Nach Abkühlung wird ebensoviel 0,1n Oxalsäurelösung zugesetzt, als 0,1n Kaliumpermanganatlösung benützt wurde und für eine halbe Stunde beiseite gestellt, dann die Lösung in einen 50 ml Meßkolben übertragen und, wie zuvor angegeben, kolorimetriert.

Zur *Oxydation des Chroms* wird Kaliumpersulfat in Anwesenheit von Silbernitrat angewandt. Alle beiden Salze oxydieren auch das Variaminblau. Ihr Überschuß muß also entfernt werden. Das Silber wird mit Chlorid gefällt, das Persulfat durch Kochen zersetzt. Wir fanden, daß die vollständige Zersetzung des letzteren sehr schwierig ist und am sichersten nur durch Eindampfen der Lösung bis zur Trockne erfolgt.

Verfahren: Die zu bestimmende chloridfreie Chrom(III)salzlösung wird in einem kleinen Becherglas mit 1 ml 1n Schwefelsäure angesäuert und mit 1 ml 1%iger Kaliumpersulfatlösung und 1 ml 0,01n Silbernitratlösung versetzt, bis zum Kochen erhitzt, dann wird 1 ml 0,01n Natriumchloridlösung hinzugefügt und bis zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit der Pufferlösung aufgenommen, in einen 50 ml Meßkolben filtriert und danach, wie schon angegeben, kolorimetriert.

Bestimmung von Chrom und Vanadium nebeneinander

Die Extinktionswerte der beiden Ionen summieren sich. Zuerst wird also die gemeinsame Extinktion der beiden abgelesen, dann werden in einer anderen Probe die beiden Ionen mit Eisen(II)-Lösung reduziert, das Vanadium danach

mit Kaliumpermanganat oxydiert, wobei das Chrom in reduzierter Form verbleibt. Das überschüssige Kaliumpermanganat wird mit Oxalsäure reduziert. Die Oxalsäure bindet gleichzeitig auch die entstandenen störenden Eisen(III)-Ionen in Komplexform. Mit Variaminblau gibt nun nur das Vanadium die Färbung. Diese Bestimmung geht natürlich nur dann, wenn beide Ionen innerhalb der angegebenen Konzentrationsgrenzen anwesend sind. Ergebnisse derartiger Bestimmungen sind aus Tab. V ersichtlich.

Tabelle V

V μg	Cr μg	E_k V allein	E_k Cr allein	E_k Cr + V zusammen	E_k Rest = V	E_k Differenz = Cr
400	50	1,04	0,38	1,44	1,06	0,38
200	100	0,52	0,76	1,26	0,51	0,75
100	200	0,26	1,56	1,84	0,26	1,58
50	300	0,13	2,32	2,38	0,16	2,22
600	25	1,50	0,19	1,70	1,46	0,24

Verfahren : Die gemeinsame Extinktion solcher Lösung, die die zu bestimmenden Ionen in oxydierter Form enthält, wird gerade so bestimmt wie es im Teil Arbeitsvorschrift beschrieben wurde. Zu einer anderen, dieselbe Menge Lösung enthaltenden Probe wird 1 ml n Schwefelsäure, 1 ml 0,1n Eisen(II)-sulfatlösung und tropfenweise soviel 0,1n Kaliumpermanganatlösung gefügt, bis die rosa Färbung erscheint. Danach setzt man um 1 ml mehr 0,1n Oxalsäurelösung hinzu, als Kaliumpermanganatlösung benützt wurde und spült die Lösung nach einem halbstündigen Stehen in einen 50 ml Meßkolben. Kolorimetrieren erfolgt wie schon angegeben. Die nun abgelesene Extinktion entspricht dem Vanadium, die Differenz in den Extinktionswerten der beiden Messungen dem Chrom.

Bestimmung neben Eisen

Eisen(III)-Ionen können mit Variaminblau, wie wir darüber schon berichteten [13], kolorimetrisch ebenfalls bestimmt werden. Das Eisen kann jedoch leicht in Komplexform gebunden werden, in welchem Fall die Färbung nicht erscheint. Es wird also in Gegenwart von Vanadium und Eisen bzw. Chrom und Eisen die gemeinsame Extinktion gemessen, dann zu einer anderen Probe 1 ml 1%ige Natriumcitrat- oder Ammoniumfluorid- oder Oxalsäurelösung gegeben und die Extinktion neuerdings gemessen. Dieser Wert stammt nun ausschließlich vom Vanadium bzw. Chrom. Die Differenz gegenüber der früheren Messung entspricht der Extinktion des Eisens. Das Verfahren kann natürlich nur dann zur Bestimmung beider Ionen angewandt werden, wenn beide in kolorimetrierbarer Größenordnung anwesend sind. Vanadium und Chrom können

jedoch auch noch neben sehr viel Eisen bestimmt werden, wenn das Eisen in Komplexform gebunden wird. In diesem Fall wird das Ammoniumfluorid empfohlen, da dies mit Eisen eine farblose Verbindung gibt. Die zur Komplexbildung nötige Menge kann derart auch mit dem Auge geschätzt werden; überschüssiges Fluorid verursacht jedoch auch keinen Fehler. In Anwesenheit von Fluorid arbeite man vorsichtig um keine Schädigung der Küvetten zu verursachen. Ergebnisse von Bestimmungen neben Eisen sind aus Tab. VI ersichtlich.

Tabelle VI

V μg	Cr μg	Fe	E_k V o. Cr allein	E_k Fe allein	E_k Fe + V o. Fe + Cr zusammen	E_k Rest = = V o. Cr	E_k Diff. = = Fe	Tarnmittel
		700 μg		1,72		0,02	1,70	1 ml 1%iges NH_4F
		350 μg		0,86		0,03	0,83	1 ml 1%ige Oxalsäure
		7 mg				0,03		1 ml 10%iges NH_4F
		70 mg				0,03		2 ml 10%iges NH_4F
200		175 μg	0,53	0,43	0,96	0,53	0,43	1 ml 1%iges NH_4F
100		350 μg	0,27	0,86	1,15	0,25	0,90	1 ml 1%iges NH_4F
200		175 μg	0,53	0,43	0,96	0,54	0,42	1 ml 10%iges NH_4F
100		700 μg	0,27	1,66	1,85	0,27	1,58	1 ml 1%iges NH_4F
	100	175 μg	0,78	0,43	1,21	0,77	0,44	1 ml 1%iges NH_4F
	50	350 μg	0,39	0,86	1,25	0,39	0,86	1 ml 1%iges NH_4F
100	100	700 μg	1,05	1,66	2,80	1,12	1,68	1 ml 1%iges NH_4F
100		70 mg	0,27			0,27		2 ml 10%iges NH_4F
	50	70 mg	0,39			0,39		2 ml 10%iges NH_4F

Tabelle VII

E_k : 100 μg Cr = 0,76; E_k : 100 μg V = 0,27; E_k : 100 μg Fe = 0,28

Cr μg	V μg	Fe μg	E_k zusammen	E_k Cr + V	E_k Diff. I. = Fe	E_k V	E_k Diff. II. = Cr
100	200	400	2,48	1,38	1,10	0,55	0,83
50	100	400	1,77	0,66	1,11	0,26	0,40
100	100	100	1,31	1,03	0,28	0,28	0,75
50	200	viel	—	0,96	—	0,52	0,44

Bestimmung von Eisen, Vanadium und Chrom nebeneinander

Das Prinzip dieser Bestimmung folgt aus dem vorigen sinngemäß. Ergebnisse sind in Tab. VII zusammengefaßt.

Verfahren: In einer Probe wird die gemeinsame Extinktion der drei Ionen gemessen. Zu einer anderen Probe wird 1 ml 1%ige Ammoniumfluorid-

oder Oxalsäurelösung gefügt und danach die Extinktion mit Variaminblau neuerdings gemessen: die Differenz entspricht dem Eisen, der gemessene Wert der gemeinsamen Extinktion des Vanadiums und Chroms. Eine dritte Probe wird mit 1 ml 1n Schwefelsäure angesäuert, mit 1 ml 0,1n Eisen(II)sulfatlösung und danach mit soviel 0,1n Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis die Lösung rosa gefärbt wird. Nun werden um 2 ml mehr 0,1n Oxalsäurelösung zugesetzt, als Permanganat verbraucht wurde, für eine halbe Stunde beiseite gestellt, in einen 50 ml Meßkolben gespült und mit Variaminblau kolorimetriert. Die Extinktion entspricht dem Vanadium. Die zum Chrom gehörende Extinktion ergibt sich aus den bisherigen Messungen.

Einfluß fremder Ionen

Es stören einerseits alle oxydierenden Ionen, die mit Variaminblau eine blaue Farbe geben, wie Permanganat, Arsenat, Jodat, Cer(IV) usw. Andererseits stören natürlich auch jene Ionen, die das Vanadium(V) oder Chrom(VI) reduzieren. Höhere Mengen von Cadmium, Zink und Blei erniedrigen die Extinktionen. Bis zu einer zehnfachen Menge in bezug auf das zu bestimmende Element beeinträchtigen sie die Ergebnisse nicht. Wismut stört infolge Hydrolyse, Molybdän nur über 5 mg. Außerdem wurde bis zu einem tausendfachen Überschuß die Wirkung folgender Ionen untersucht: Mangan(II), Nickel, Kupfer, Magnesium, Aluminium, Cobalt, Calcium, Barium, Kalium, Natrium, Ammonium und in zwanzigfacher Menge Titan. All diese hatten keine Einwirkung auf die Extinktion.

Da auch noch sehr viel Aluminium nicht stört, weiterhin das Eisen auch in großen Mengen in Komplexform gebunden werden kann, sind Versuche im Gange ein Verfahren zur Bestimmung des Vanadium- und Chromgehaltes von Reinaluminium, Tonerde und Stahl auszuarbeiten, über die hoffentlich bald berichtet werden kann.

ZUSAMMENFASSUNG

Nach der allgemeinen theoretischen Erörterung der mit Variaminblau erfolgenden kolorimetrischen Verfahren wird die Bestimmung des Chroms und Vanadiums ausführlich beschrieben. Vanadium(V) kann zwischen einer Konzentration von 0,5—12 $\mu\text{g/ml}$, Chrom als Chromat zwischen 0,4—4 $\mu\text{g/ml}$ in Lösungen von pH 1—4 derart bestimmt werden. Es wird auch ein Verfahren zur einfachen kolorimetrischen Bestimmung von Eisen, Vanadium und Chrom nebeneinander mit Variaminblau veröffentlicht.

LITERATUR

1. L. M. MAILLARD: Bull. Soc. Chim. **23**, 559 (1900).
G. FENNER: Chem. Ztg. **42**, 403 (1918).
2. J. MEYER und A. PAWLETTA: Z. f. anal. Chem. **69**, 15 (1926).
3. A. P. VINOGRADOV: Compt. rend. acad. sci. USSR A 249 (1931).

4. A. L. DAVIDOV u. Z. M. WAISSBERG: *Зав. Лаб. (Fabrikslabor.)* **9**, 715 (1940).
5. A. G. WOODMAN u. L. L. CAYVAN: *J. Am. Chem. Soc.* **23**, 105 (1901).
6. G. BOGATZKI: *Arch. Eisenhüttenwesen* **12**, 539 (1939).
7. R. V. WORONZOW: *Зав. Лаб. (Fabrikslabor.)* **13**, 1150 (1949).
8. R. MONTEQUI u. M. CALLEGO: *Anales Soc. Espan. fis. quim.* **32**, 134 (1934).
J. M. BACH u. R. A. TRELLES: *Anales Soc. quim. Argentina* **28**, 111 (1940).
9. A. W. GREGORY: *Chem. News* **100**, 22 (1909).
10. V. MEAURIO: *Anales soc. quim. Argentina* **5**, 185 (1917); *Ann. chim. anal.* **23**, 47 (1918).
11. L. MOSER u. O. BRANDL: *Monatshefte* **51**, 169 (1928).
12. E. PAPP: *Aluminium* **1**, 101 (1949).
13. L. ERDEY u. F. SZABADVÁRY: *Acta Chim. Hung.* **6**, 131 (1955).
14. L. ERDEY u. F. SZABADVÁRY: *Acta Chim. Hung.* **3**, 191 (1955).
15. L. ERDEY u. J. INCZÉDY: *Acta Chim. Hung.* **4**, 289 (1954).
16. L. ERDEY u. E. BODOR: *Z. anal. Chem.* **137**, 410 (1953).
17. L. ERDEY, E. ZALAY, E. BODOR: *Vegyip. Kut. Int. Közl.* **4**, 16 (1954).

PHOTOMETRIC METHOD OF DETERMINING VANADIUM AND CHROMIUM WITH THE USE OF VARIAMINBLUE

L. ERDEY and F. SZABADVÁRY

(*Institute of General Chemistry, Technical University, Budapest*)

Received July 11, 1956

S u m m a r y

Subsequent to a general discussion of the theory on colorimetric methods with the use of variaminblue, the technique for the determination of vanadium and chromium is described in detail. Vanadium(V) may be determined in the concentration range 0,5—12,0 $\mu\text{g/ml}$, whereas chromium in the form of chromate in that of 0,2—4,0 $\mu\text{g/ml}$, both at pH 1—4. The colorimetric variaminblue method also lends itself to the simultaneous determination of iron, chromium and vanadium.

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВАНАДИЯ И ХРОМА С ПОМОЩЬЮ ВАРИАМИН-СИНЕГО

Л. ЕРДЕЙ и Ф. САБАДВАРИ

(*Кафедра общей химии Технического Университета, г. Будапешт*)

Поступило 11. июля 1956 г.

Р е з ю м е

После общего обсуждения теории колориметрических определений, проводимых помощью основного вариамин-синего В, в работе приводится детальное описание определения ванадия и хрома. Количество определяемого ванадия (V) колеблется в пределах концентрации 0,5—12 $\mu\text{г/мл}$, а количество хрома в виде хромата — 0,2—4 $\mu\text{г/мл}$, при pH 1—4. Железо, хром и ванадий — при их совместном присутствии — также определяемы колориметрически помощью вариамин-синего.

Prof. Dr. László ERDEY Ferenc SZABADVÁRY	}	Budapest XI., Gellért tér 4.
---	---	------------------------------

ANALYSIS OF THE NEAR ULTRAVIOLET ABSORPTION SPECTRA OF PARA-, META- AND ORTHO-CHLOROFLUOROBENZENE VAPOURS

GY. VARSÁNYI

(Department of Physical Chemistry, Technical University, Budapest, and Central Research Institute for Chemistry, Budapest)

Received August 16, 1956

Introduction

Interpretation of the electronic band spectra of polyatomic molecules generally presents insurmountable difficulties owing to the complex nature of spectra. Among the few exceptions are benzene and some of its derivatives.

In addition to the classification based on multiplicity, the electronic states of polyatomic molecules are classified also according to their symmetry relationships. The electronic functions can be characterized by certain symmetry elements which may change when carrying out symmetry operations. By applying these symmetry operations, new selection rules, in addition to those based on multiplicity, are found. They are founded on the fact that the transition moment must have a value differing from zero in the direction of at least one of the coordinate axes.

If a symmetrical electronic function is multiplied by the respective space coordinate when forming the transition moment, a function having opposite signs on both sides of the origin is obtained, the integral of which yields zero. The same applies obviously to the products of the electronic functions representing the ground state and the excited, respectively; *i. e.* if the product is symmetrical in the direction of one of the coordinate axes, no transition in this direction is possible.

Tables I—V show the symmetry elements and transformation properties of benzene and certain benzene derivatives with special reference to the disubstituted ones. The signs + and — show the nature of the transformation properties; *i. e.* whether the function or the direct product of functions is symmetrical or antisymmetrical with respect to the symmetry operations indicated at the head of the table. Accordingly, the transformation properties of the direct products can be obtained from those of the functions representing the ground state and the excited state by simple multiplication. Non-degenerate states are denoted by *A* and *B*, whereas *E* denotes degenerate energy states. The exponential among the transformation properties of the degenerate states has the meaning

* Presented June 28, 1957 by G. SCHAY.

Table I
D_{6h} (benzene)

		C_6	C_2^z	C_2^y	C_2^x	σ^z	σ^y	σ^x	i	
A_{1g}		+	+	+	+	+	+	+	+	2
A_{1u}		+	+	+	+	+	+	+	+	0
A_{1g}	R_z	+	+	+	+	+	+	+	+	1
A_{1u}	T_z	+	+	+	+	+	+	+	+	1
B_{1g}		+	+	+	+	+	+	+	+	0
B_{1u}		+	+	+	+	+	+	+	+	2
B_{2g}		+	+	+	+	+	+	+	+	2
B_{1u}		+	+	+	+	+	+	+	+	2
E_g		$e^{\pm iq}$		*	*		*	*		4 (8)
E_u		$e^{\pm iq}$		*	*		*	*		2 (4)
E_g^-	$R_x R_y$	$e^{\pm iq}$		*	*		*	*	+	1 (2)
E_u^-	$T_x T_y$	$e^{\pm iq}$		*	*	+	*	*	+	3 (6)

Table II
V_h (p-dichlorobenzene)

A_g		+	+	+	+	+	+	+	+	6
A_u		+	+	+	+	+	+	+	+	2
B_{1g}	R_z	+	+	+	+	+	+	+	+	5
B_{1u}	T_z	+	+	+	+	+	+	+	+	3
B_{2g}	R_y	+	+	+	+	+	+	+	+	1
B_{2u}	T_y	+	+	+	+	+	+	+	+	5
B_{3g}	R_x	+	+	+	+	+	+	+	+	3
B_{3u}	T_x	+	+	+	+	+	+	+	+	5

Table III
C_{2v} (monohalogen-, p-chlorofluoro-, m-dichlorobenzene)

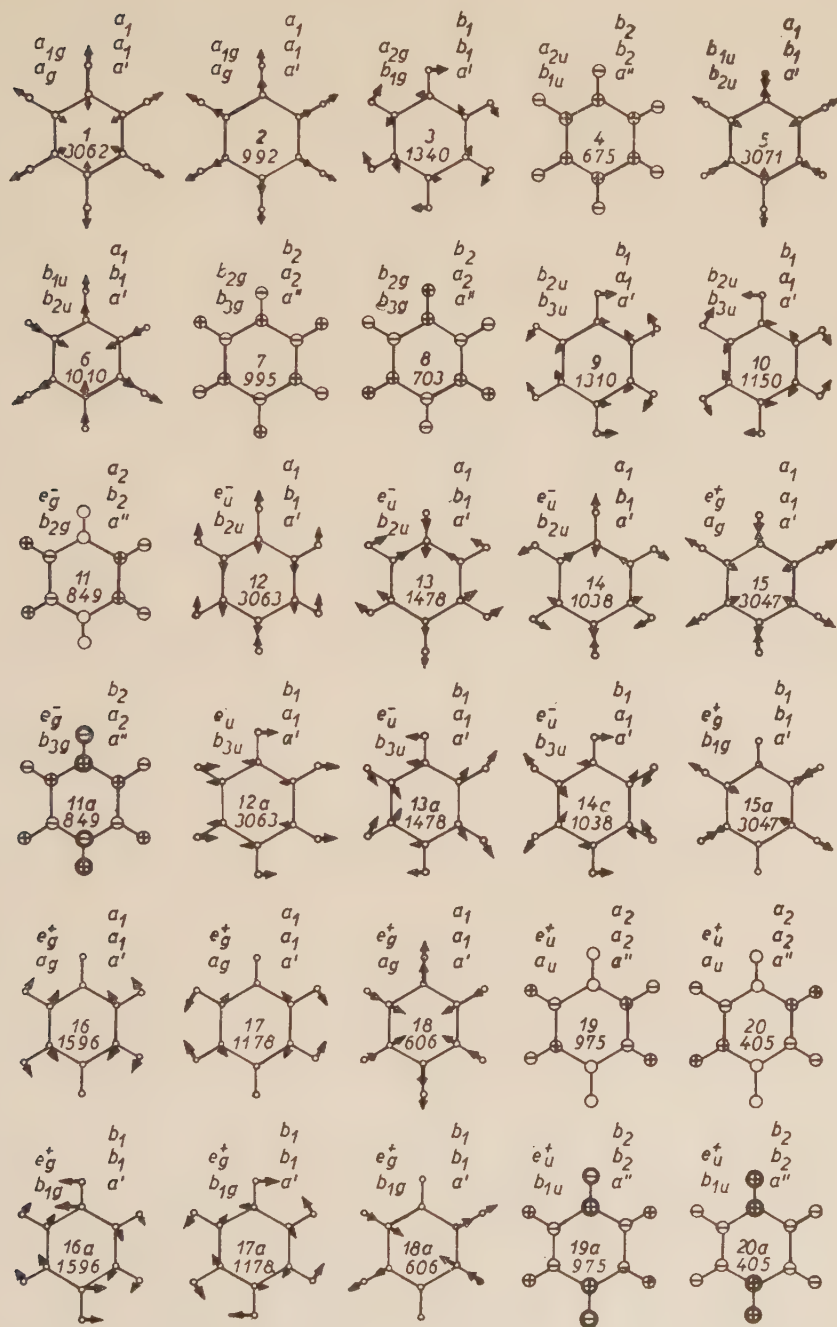
A_1	T_y		+	+	+	+	+	+	11
A_2	R_y		+	+	+	+	+	+	3
B_1	$T_x R$		+	+	+	+	+	+	10
B_2	$T_z R_z$		+	+	+	+	+	+	6

Table IV
C_{2v} (o-dichlorobenzene)*

A_1	T_x		+	+	+	+	+	+	11
A_2	R_x		+	+	+	+	+	+	5
B_1	$T_y R_z$		+	+	+	+	+	+	10
B_2	$T_z R_y$		+	+	+	+	+	+	4

Table V
C₂ (o- and m-chlorofluorobenzene)

A'			+	+	+	+	+	+	21
A''			+	+	+	+	+	+	9



that the state in question is not symmetrical with respect to the symmetry operation concerned, and the electron density at the individual carbon atoms (the direction of the amplitude in vibrations) can be described by periodic functions. In the same category * denotes that one of the two degenerate states is symmetrical and the other antisymmetrical with respect to the symmetry operation concerned.

Of the symbols of Tables I–V C denotes axis of symmetry, σ plane of symmetry, and i center of symmetry. Symbols T and R in the second column indicate that translation in the direction of one of the coordinate axes, *i. e.* rotation around some given axis does not involve any change of symmetry. Accordingly, a transition is allowed if the product of the combining terms has the same transformation properties as the translation in the direction of one of the axes. The direction of this translation gives the direction of the transition moment. In the last column the number of normal vibrations pertaining to the corresponding state of symmetry is shown.

The near ultraviolet band system of benzene represents the $A_{1g}-B_{2u}$ electronic transition, the corresponding transitions in point groups V_h , C_{2v} , C_{2v}^* and C_2 being A_g-B_{3u} , A_1-B_1 , A_1-A_1 and $A'-A'$, respectively. If axis z is perpendicular to the plane of the ring, and axes y and x are traversing carbon atoms and bond centers, respectively, the aforementioned transition is obviously forbidden in the case of benzene, since there is a symmetry element perpendicular to each of the coordinate axes. Transition is allowed, however, in the direction of axis x in point groups V_h , C_{2v} , and C_{2v}^* , and in the direction of both axes x and y in point group C_2 .

If, simultaneously with absorption, also the vibrational state changes, combination of the vibrational and electronic function occurs, eventually changing the symmetry properties of the direct product, and thereby transforming forbidden transitions into allowed ones, and reversedly. Thus, in the case of benzene the $A_{1g}-B_{2u}$ transition combines with an e_g^+ vibrational transition, involving a change of the quantum number by an odd number, whereby a direct product possessing transformation properties of E_u^- state is obtained, for which, however, transition in the directions x and y is allowed (see Table I). If, however, also the electronic transition as such is allowed, only the transitions pertaining to symmetrical vibrations can occur with a considerable intensity for they, all of the transformation properties being $+$, do not change the transformation properties of the original direct product of the electronic functions.

Spectra of mono- and dihalogen benzenes

The spectra of monohalogen benzene derivatives have been studied by numerous investigators, in the first place by WITTE and HENRI [4], then by SPONER, SKLAR [6], WOLLMANN [7, 8], MASAKI [9], ASAGOE and IKEMOTO [10]

and most recently by DIMA and TINTEA [11]. Owing to strong inductive effect of the fluorine atom, the spectrum of fluorobenzene greatly differs from those of chloro- and bromobenzene.

The spectrum of iodobenzene, being diffuse, has not been thoroughly analyzed. The band systems of chloro- and bromobenzene, although allowed as such, are only slightly more intensive than the forbidden band system of benzene, presumably due to the fact that in these cases the substituents do not, in contrast to fluorine, decisively influence the electron distribution in the ring, whereby this transition remains forbidden to a certain extent even in these derivatives. It is for the same reason that the 0—1 transition of the non totally symmetrical vibration b_1 , corresponding to the e_g^+ vibration of benzene, appears with great intensity, whereas in a strictly allowed band system only the transitions pertaining to totally symmetric (a_1) vibrations may have a similar intensity. The spectrum of fluorobenzene, accordingly, differs essentially from that of the other two monohalogen benzene derivatives not only with respect to intensity but also in the fact that the band pertaining to the 0—1 transition of the b_1 vibration appears in the spectrum with a low intensity as compared to the rest of the spectrum.

From among the spectra of the dihalogen benzene derivatives only those of dichloro-, dibromo- and difluorobenzene have been investigated up to the present by ERRERA and HENRI [12], SPONER [5] and more recently by ANNO and MATUBARA [13], COOPER [13a] and RAMAKRISHNA RAO and SPONER [13b]. SPONER has found that in the spectrum of para-dichlorobenzene the band pertaining to the excitation of the b_{1g} vibration (corresponding to the e_g^+ vibration of benzene) is much weaker in intensity than the corresponding band in the spectrum of chlorobenzene, pertaining to vibration b_1 , and, in addition, that the ratio of intensities of the forbidden to the allowed part of the spectrum is about one to ten. In the spectra of ortho- and meta-derivatives the intensities of the analogous bands pertaining to vibrations b_1 , were found to be even weaker in intensity.

The present paper deals with ultraviolet spectra of isomeric C_6H_4ClF derivatives not investigated up to the present.

Experimental

Spectra were photographed using the Zeiss quartz spectrograph Model Q 18, Agfa Spectral Extrahart Blau plates, developed by a basic pyrocatechol developer securing the most halo-free contours. Recording of spectra was performed by using a densitometer Model MF 2, taking account of the curvature of the densitometric curve as well as of the change of its slope with wavelength [14]. At temperatures slightly below the environmental level glass cells covered with quartz windows were used. Tap water was circulated through a jacket surrounding the cell to prevent condensation of vapours on the windows. For work at elevated temperatures a metallic tube with quartz windows was used. The tube was electrically heated and the liquid to be investigated was placed in a small bulb connected to the metallic tube. When higher temperatures were needed not for obtaining the relative intensity changes of satellite bands accompanying the change of temperature, but only to record some weaker bands near the visible

part of the spectrum, recourse was taken to the afore-mentioned glass cell. Similarly, as in the case of low temperatures, a drop of the liquid was placed in the cell and warm water was circulated through the jacket to secure the desired higher vapour pressure. Simultaneously the quartz windows were blown with warm air from outside to prevent condensation of the vapours on the windows.

The spectrum of para-chlorofluorobenzene

The Raman spectrum of para-chlorofluorobenzene has been investigated by TINTEA [15], and more recently by NARASIMHAM, EL-SABBAN and NIELSEN [16]. The latter authors succeeded in identifying all of the thirty frequencies of the molecule. Among these there are four about 3000 cm^{-1} in contrast to the six frequencies of benzene in this range. Schematic representation of the normal

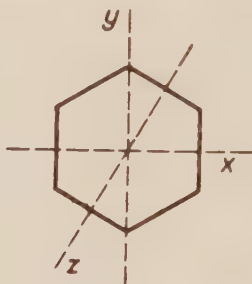


Fig. 1

vibrations of benzene is shown in Fig. 1, including symmetry elements not only in point group D_{6h} but in point groups V_h , C_{2v} , C_{2v}^* and C_2 , relating to the various derivatives, as well. There are four degenerate normal vibrations among the six having frequencies about 3000 cm^{-1} (12 and 15 in the figure) whereas normal vibrations 1. and 5. are non-degenerate (the numbers are those given by HERZBERG [17]). There are, however, only five frequencies about 3000 cm^{-1} in the spectrum of monodeuterobenzene and it is obvious that the one of the original six with a changed frequency of 2269 cm^{-1} is non-degenerate. It is presumed that this corresponds to the normal vibration of benzene with a maximum symmetry (1. in Fig. 1). There are still five frequencies in the 3000 cm^{-1} range in the spectrum of monofluorobenzene, the frequency of normal vibration 1, however, decreased further to 1220 cm^{-1} . From the fact that one-by-one substitution of the hydrogens in the benzene nucleus is accompanied by a one-by-one decrease of the number of the 3000 cm^{-1} frequencies, it follows that the remaining four correspond to the four degenerate normal vibrations of benzene.

Para-chlorofluorobenzene belongs to point group C_{2v} and has, consequently, 11 symmetric a_1 vibrations. Despite this its spectrum is much simpler since only the bands representing the transitions of those vibrations were found to be of high intensity, the analogues of which are symmetric also in point group

V_h . This fact may be explained by the close chemical similarity of fluorine and chlorine, whereby the molecule has the pseudosymmetry V_h from the point of view of electronic transitions. The six a_g vibrations symmetric in point group V_h were identified on the basis of their ultraviolet activities and are shown in

Table VI

Number	Benzene	para-Chlorofluorobenzene (ground level)	para-Chlorofluorobenzene (excited level)
1	3062 cm^{-1}	1232 cm^{-1}	1228 cm^{-1}
2	992	1090	1057
15	3047	3078	?
16	1596	1596	1377
17	1178	815	793
18	606	376	344

Table VI together with the corresponding frequencies in the excited state and with those of benzene. The ultraviolet spectrum of para-chlorofluorobenzene vapour is shown in Fig. 2.

In contrast to the view of NARASIMHAM and coworkers we ascribe the 1090 cm^{-1} frequency to the analogue of the breathing vibration of benzene (992 cm^{-1}) and not the 815 cm^{-1} since in the ultraviolet spectrum higher overtones of 1090 cm^{-1} frequency were found. Similarly, in the case of para-dichlorobenzene ANNO and MATUBARA identified the symmetric vibration of the carbon skeleton with 1134 cm^{-1} frequency out of the two frequencies at 1134 and 662 cm^{-1} , corresponding to the 1090 and 815 cm^{-1} frequencies, respectively, in para-chlorofluorobenzene. The 0—4 transition of vibration 2, in combination with various transitions, is also present in the spectrum. The 0—4 and 0—3 transitions of normal vibrations 17 and 2, respectively, are accidentally degenerate ($4 \times 793 = 3172$, or $3 \times 1057 = 3171$), the latter being much more probable. Similarly, the $3 \times 1057 + 793$ transition is much more probable than the 5×793 . This conclusion is based on the fact that on plotting the intensity of the bands as a function of quantum number, a smooth curve is obtained in the case of vibration 2, whereas a sharp break is experienced at quantum number 4 on attempting to fit the above mentioned two bands into the harmonic series of vibration 17, as apparent from Fig. 3.

The most intensive band in the spectrum at 36297 cm^{-1} is assumed to be the 0—0 transition. The frequency values are those of the band edges determined on the basis of the iron arc spectrum photographed close by. These values are accurate only within the limit of a few wave number units even if relatively sharp bands are concerned. This uncertainty increases to several wave number

units in the region of shorter wave lengths where presumably, owing to pre-dissociation, bands are more diffuse. The two most intensive series are those of the transitions of 2 and 17 and the second most intensive band is the 0—1 transition of 17. The increase of intensity of this band relative to the corresponding band of para-dichlorobenzene may be attributed to the greater polarity of the fluorine atom and to the fact that the halogen atom has a relatively more important role in this vibration. The transitions of 1 and 18 yield much weaker bands

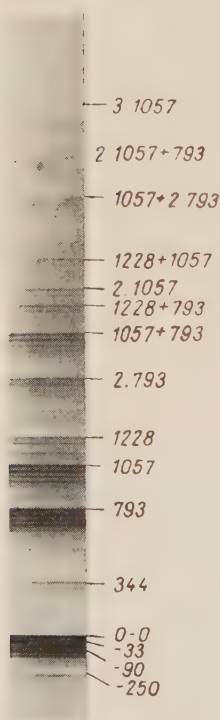


Fig. 2

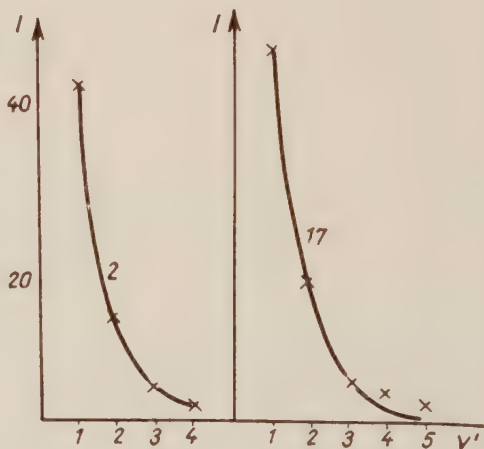


Fig. 3

and, apart from the very weak 0—2 transition of vibration 1, none of their overtones could be observed. Although the frequencies towards the far ultraviolet are subject to considerable uncertainties, a definite anharmonicity is observable in the case of higher overtones and even of the 0—2 transition of vibration 1. The experimental values of the frequencies in no case differ from the calculated ones by more than 1%.

Of the forbidden part of the band system only a very weak band at 36850 cm^{-1} was found. The difference of 553 cm^{-1} corresponds probably to normal vibration 3 having a frequency of 630 cm^{-1} in the ground state. The symmetry of this vibration being b_1 (b_{1g} in point group V_h), combination with

the direct product of symmetry B_1 (B_{3u} in point group V_h) of the electronic functions results in symmetry A_1 (B_{2u} in point group V_h), which is equally allowed, but with the transition moment lying parallel to axis y . In the proximity of the 0—0 band towards the shorter wavelengths a few bands of low intensity were found looking like the 0—1 transition of a vibration having a frequency of 117 cm^{-1} in the excited state, and some typical satellite bands thereof. However, as no normal vibration can be assumed to have such a low frequency, interpretation of these bands seemed impossible.

Satellite bands corresponding to $v-v$ transitions of low-frequency anti-symmetric vibrations (if the vibrational quantum number does not change, the symmetry of the direct product remains unaltered too) were found with all of the strong bands towards the longer wavelengths. The vibration to which the satellite bands belong could be identified from the temperature dependance of the band intensities. The intensity ratio of two bands, the one being the $v-v$ and the other the $(v+1) - (v+1)$ transition of the very same vibration, can be expressed as

$$q = A \frac{\exp \left[-\frac{h\nu \left(v + 1 + \frac{1}{2} \right)}{kT} \right]}{\exp \left[-\frac{h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right)}{kT} \right]} = A \exp (-h\nu/kT) \quad (1)$$

where A is a measure of transition probability. If the intensity ratios (q) are measured at temperatures T_1 and T_2 , respectively, then it follows for the value of the wave number :

$$\nu^* = A \frac{2,3k}{hc} \frac{T_1 T_2}{\Delta T} \log \frac{q_2}{q_1} \quad (2)$$

The inherent uncertainty linked up with the determination of the band intensities means a great drawback in the calculations. The following procedure has been adopted : 1. The intensity of continuous background was established by measuring the deepest of minima. 2. The ideal band profile was constructed on the basis of band B_0^0 of benzene (notation of INGOLD [18]). The ratios of the half-widths, fifth-widths and hundredth-widths, respectively, were assumed constant on the longer wavelength side of the maximum. The half-widths were determined on the bands of the spectrum in question, yielding a value of 12 cm^{-1} in the neighbourhood of the 0—0 bands in the case of all three chlorofluorobenzene derivatives. Using the measured ratios of band-widths of benzene, 28 cm^{-1} and 80 cm^{-1} was obtained for the fifth-width and hundredth-width, respectively on the longer wavelength side. 3. Then, starting from the shorter wavelength end of the band group, the ideal profile of the first band, in every case, the 0—0 band, was constructed. The intensity of the second band was obtained by mea-

asuring the difference between its peak and envelope of the first band. Then the contours of the second band were constructed by taking at points displaced by 12 cm^{-1} , 28 cm^{-1} towards the visible spectrum the half and the fifth, respectively, of this value, from the contours of the first band reaching the continuous

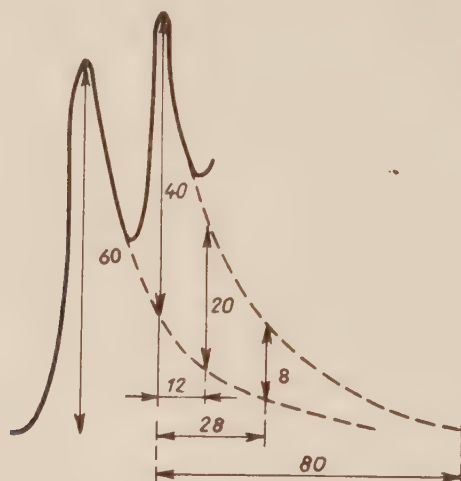


Fig. 4

background at a point removed by 80 cm^{-1} from the peak. The same procedure was applied to obtain the contours of the subsequent bands. The change of temperature affects also the shape of the bands, since the tail of the constituted band mostly of lines pertaining to higher rotational quantum states, increases in intensity with temperature to a greater extent than the rest of the bands. This

Table VII

$\Delta, ^\circ$	$100 \log \frac{I_1}{I_0}$ (at $23,5^\circ\text{C}$)	$100 \log \frac{I_1}{I_2}$ (at 146°C)	ν^*
1. 0—0	116	34	—
2. 33	101	45	295 cm^{-1}
3. $2 \cdot 33$	72	45	533
4. 90	?	?	?
5. $3 \cdot 33$...	?	?	?
6. $90 + 33$	27	22	720
7. $90 + 2 \cdot 33$	12	15	1020
8. $2 \cdot 90$	9	10	938
9. $2 \cdot 90 + 33$	9	16	1268
10. 250	18	15	735

modification, however, can be neglected in view of the given sources of error [14]. The procedure outlined in the foregoing is shown schematically in Fig. 4.

In the spectrum of para-chlorofluorobenzene the satellite bands are found adjoining the stronger bands from the visible side and separated by 33, 90, or

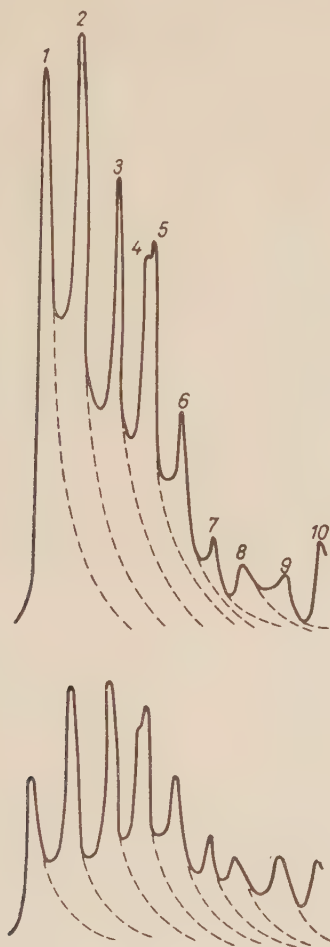


Fig. 5

250 cm^{-1} . The intensities of these bands at two different temperatures, *i. e.* at 23,5 and 146°C , are shown in Table VII (vapour density was less at 146°C). In the first column the wave number difference with respect to the 0-0 band is shown.

Question marks refer to cases when the two bands overlapped and the intensity could not be determined by the outlined procedure. The densitometric curve of the band group is shown in Fig. 5.

The band intensities relative to that of the 0—0 band are given in the second and third column, while frequencies obtained by (2) in the fourth column. Values 295 and 266,5 (533/2) were obtained for the frequency of the vibration giving the 33 cm^{-1} separation. Of the Raman frequencies of the para-chlorofluorobenzene there is only one with a frequency less than 300 cm^{-1} : vibration 20a with a frequency of 267 cm^{-1} and of b_2 symmetry (b_{1u} in point group V_h). This moderate frequency decrease is rather unexpected in the case of a vibration perpendicular to the plane of the ring. The frequency corresponding to the 90 cm^{-1} separation is, according to our measurements, $469\text{ (938/2)}\text{ cm}^{-1}$ with the 499 cm^{-1} Raman frequency of vibration 19a, equally of symmetry b_2 (b_{1u}), lying closest. This latter frequency should, accordingly, assume a value of 409 cm^{-1} in the excited state. These assumptions are supported by the combination tones of these two vibrations, the theoretical values corresponding to frequencies 720, 1020 and 1268 cm^{-1} being 766, 1033 and 1265 cm^{-1} , respectively. At last 735 cm^{-1} was found for the frequency of the vibration with the 250 cm^{-1} separation. This frequency may, in all probability, be identified with the b_2 vibration 7 (b_{1g} in point group V_h) on the basis of the Raman frequency of 753 cm^{-1} .

The detailed interpretation of the spectrum of para-chlorofluorobenzene is given in Table VIII. The first two columns contain the experimental and calculated frequencies of the band edges, then follows the interpretation of the bands whereas in the last column the band intensities are given on a qualitative scale.

Table VIII

34961 (34957)	2. 1—0 + 7. 1—1	(—1090—250)	ew
35210 (35207)	2. 1—0	(—1090)	ew
35434	?		ew
35464	?		vw
35481 (35482)	17. 1—0	(—815)	vw
35674 (35671)	18. 1—0 + 7. 1—1	(—376—250)	ew
35742 (35741)	18. 1—0 + 19a. 2—2	(—376—2·90)	ew
35800 (35798)	18. 1—0 + 19a. 1—1 + 20a. 1—1	(—376—90—33)	ew
35819 (35822)	18. 1—0 + 20a. 3—3	(—376—3·33)	ew
35831 (35831)	18. 1—0 + 19a. 1—1	(—376—90)	ew
35852 (35855)	18. 1—0 + 20a. 2—2	(—376—2·33)	ew
35889 (35888)	18. 1—0 + 20a. 1—1	(—376—33)	vw
35919 (35921)	18. 1—0	(—376)	w
35944 (35948)	7. 1—1 + 20a. 3—3	(—250—3·33)	ew
35958 (35957)	7. 1—1 + 19a. 1—1	(—250—90)	w
35978 (35981)	7. 1—1 + 20a. 2—2	(—250—2·33)	w
35988	?		ew
36012 (36014)	7. 1—1 + 20a. 1—1	(—250—33)	w
36047 (36047)	7. 1—1	(—250)	m
36084 (36084)	19a. 2—2 + 20a. 1—1	(—2·90—33)	vw
36115 (36117)	19a. 2—2	(—2·90)	w
36142 (36141)	19a. 1—1 + 20a. 2—2	(—90—2·33)	m
36173 (36174)	19a. 1—1 + 20a. 1—1	(—90—33)	m
36198 (36198)	20a. 3—3	(—3·33)	ew
36206 (36207)	19a. 1—1	(—90)	s
36230 (36231)	20a. 2—2	(—2·33)	s
36262 (36264)	20a. 1—1	(—33)	s

Table VIII continued

36297	0—0	(—)	vs
36324 (36324)	? + 19a. 1—1	(117—90)	vw
36348 (36348)	? + 20a. 2—2	(117—2.33)	w
36384 (36381)	? + 20a. 1—1	(117—33)	w
36396 (36391) 18.	0—1 + 7. 1—1	(344—250)	ew
36414 (36414)	?	(117)	m
36446	?		w
36479	?		w
36519 (36518) 18.	0—1 + 19a. 1—1 + 20a. 1—1	(344—90—33)	ew
36549 (36551) 18.	0—1 + 19a. 1—1	(344—90)	vw
36576 (36575) 18.	0—1 + 20a. 2—2	(344—2.33)	w
36610 (36608) 18.	0—1 + 20a. 1—1	(344—33)	m
36641 (36641) 18.	0—1	(344)	s
36651 (36648) 17.	0—1 + 18. 1—0 + 20a. 2—2	(793—376—2.33)	vw
36684 (36681) 17.	0—1 + 18. 1—0 + 20a. 1—1	(793—376—33)	w
36711 (36714) 17.	0—1 + 18. 1—0	(793—376)	w
36750 (36750) 17.	0—1 + 7. 1—1 + 19a. 1—1	(793—250—90)	vw
36775 (36774) 17.	0—1 + 7. 1—1 + 20a. 2—2	(793—250—2.33)	w
36808 (36807) 17.	0—1 + 7. 1—1 + 20a. 1—1	(793—250—33)	w
36843 (36840) 17.	0—1 + 7. 1—1	(793—250)	m
36850 (36850) 3.	0—1	(553)	vw
36911 (36910) 17.	0—1 + 19a. 2—2	(793—2.90)	w
36932 (36934) 17.	0—1 + 19a. 1—1 + 20a. 2—2	(793—90—2.33)	w
36965 (36967) 17.	0—1 + 19a. 1—1 + 20a. 1—1	(793—90—33)	w
36999 (37000) 17.	0—1 + 19a. 1—1	(793—90)	s
37024 (37024) 17.	0—1 + 20a. 2—2	(793—2.33)	s
37057 (37057) 17.	0—1 + 20a. 1—1	(793—33)	s
37089 (37090) 17.	0—1	(793)	vs
37105 (37104) 2.	0—1 + 7. 1—1	(1057—250)	vw
37153 (37151) 17.	0—1 + 18. 0—1 + 7. 1—1 + + 20a. 1—1	(793 + 344—250—33)	w
37181 (37184) 17.	0—1 + 18. 0—1 + 7. 1—1	(793 + 344—250)	w
37199 (37198) 2.	0—1 + 19a. 1—1 + 20a. 2—2	(1057—90—2.33)	ew
37230 (37231) 2.	0—1 + 19a. 1—1 + 20a. 1—1	(1057—90—33)	w
37257 (37255) 2.	0—1 + 20a. 3—3	(1057—3.33)	ew
37266 (37264) 2.	0—1 + 19a. 1—1	(1057—90)	m
37288 (37288) 2.	0—1 + 20a. 2—2	(1057—2.33)	s
37322 (37321) 2.	0—1 + 20a. 1—1	(1057—33)	s
37354 (37354) 2.	0—1	(1057)	vs
37402 (37401) 17.	0—1 + 18. 0—1 + 20a. 1—1	(793 + 344—33)	m
37433 (37434) 17.	0—1 + 18. 0—1	(793 + 344)	m
37458 (37459) 1.	0—1 + 20a. 2—2	(1228—2.33)	w
37492 (37492) 1.	0—1 + 20a. 1—1	(1228—33)	m
37525 (37525) 1.	0—1	(1228)	s
37595 (37600) 17.	0—2 + 7. 1—1 + 20a. 1—1	(2.793—250—33)	ew
37630 (37633) 17.	0—2 + 7. 1—1	(2.793—250)	w
37643 (37641) 16.	0—1 + 20a. 1—1	(1377—33)	w
37672 (37674) 16.	0—1	(1377)	w
37697 (37698) 2.	0—1 + 18. 0—1	(1057 + 344)	m
37756 (37760) 17.	0—2 + 19a. 1—1 + 20a. 1—1	(2.793—90—33)	w
37788 (37793) 17.	0—2 + 19a. 1—1	(2.793—90)	w
37817 (37817) 17.	0—2 + 20a. 2—2	(2.793—2.33)	w
37849 (37850) 17.	0—2 + 20a. 1—1	(2.793—33)	m
37872 (37869) 1.	0—1 + 18. 0—1	(1228 + 344)	vw
37882 (37883) 17.	0—2	(2.793)	s
37899 (37897) 2.	0—1 + 17. 0—1 + 7. 1—1	(1057 + 793—250)	vw
37937 (37934) 2.	0—1 + 17. 0—1 + 19a. 2—2 + + 20a. 1—1	(1057 + 793—2.90—33)	vw
37968 (37967) 2.	0—1 + 17. 0—1 + 19a. 2—2	(1057 + 793—2.90)	vw
38025 (38024) 2.	0—1 + 17. 0—1 + 19a. 1—1 + + 20a. 1—1	(1057 + 793—90—33)	vw
38044 (38048) 2.	0—1 + 17. 0—1 + 20a. 3—3	(1057 + 793—3.33)	ew

Table VIII continued

38058 (38057)	2.	0—1 + 17.	0—1 + 19a.	1—1	(1057 + 793—90)	w
38083 (38081)	2.	0—1 + 17.	0—1 + 20a.	2—2	(1057 + 793—2.33)	m
38116 (38114)	2.	0—1 + 17.	0—1 + 20a.	1—1	(1057 + 793—33)	s
38148 (38147)	2.	0—1 + 17.	0—1		(1057 + 793)	vs
38192 (38194)	17.	0—2 + 18.	0—1 + 20a.	1—1	(2 · 793 + 344—33)	ew
38229 (38227)	17.	0—2 + 18.	0—1		(2 · 793 + 344)	w
38254 (38252)	1.	0—1 + 17.	0—1 + 20a.	2—2	(1228 + 793—2 · 33)	w
38286 (38285)	1.	0—1 + 17.	0—1 + 20a.	1—1	(1228 + 793—33)	m
38316 (38318)	1.	0—1 + 17.	0—1		(1228 + 793)	s
38320 (38321)	2.	0—2 + 19a.	1—1		(2 · 1057—90)	w
38346 (38345)	2.	0—2 + 20a.	2—2		(2 · 1057—2 · 33)	w
38379 (38378)	2.	0—2 + 20a.	1—1		(2 · 1057—33)	m
38412 (38411)	2.	0—2			(2 · 1057)	s
38423 (38425)	2.	0—1 + 17.	0—1 + 18.	0—1 + + 20a. 2—2	(1057 + 793 + 344—2 · 33)	ew
38461 (38458)	2.	0—1 + 17.	0—1 + 18.	0—1 + + 20a. 1—1	(1057 + 793 + 344—33)	vw
38493 (38491)	2.	0—1 + 17.	0—1 + 18.	0—1	(1057 + 793 + 344)	m
38510 (38516)	1.	0—1 + 2.	0—1 + 20a.	2—2	(1228 + 1057—2 · 33)	ew
38551 (38549)	1.	0—1 + 2.	0—1 + 20a.	1—1	(1228 + 1057—33)	w
38582 (38582)	1.	0—1 + 2.	0—1		(1228 + 1057)	m
38634 (38643)	17.	0—3 + 20a.	1—1		(3 · 793—33)	w
38678 (38676)	17.	0—3			(3 · 793)	m
38709 (38720)	1.	0—2 + 20a.	1—1		(2 · 1228—33)	vw
38739 (38753)	1.	0—2			(2 · 1228)	vw
38757 (38755)	2.	0—2 + 18.	0—1		(2 · 1057 + 344)	vw
38812 (38817)	2.	0—1 + 17.	0—2 + 19a.	1—1 + + 20a. 1—1	(1057 + 2 · 793—90—33)	ew
38846 (38850)	2.	0—1 + 17.	0—2 + 19a.	1—1	(1057 + 2 · 793—90)	w
38873 (38874)	2.	0—1 + 17.	0—2 + 20a.	2—2	(1057 + 2 · 793—2 · 33)	w
38909 (38907)	2.	0—1 + 17.	0—2 + 20a.	1—1	(1057 + 2 · 793—33)	w
38941 (38940)	2.	0—1 + 17.	0—2		(1057 + 2 · 793)	m
39022 (39020)	17.	0—3 + 18.	0—1		(3 · 793 + 344)	ew
39070 (39078)	1.	0—1 + 17.	0—2 + 20a.	1—1	(1228 + 2 · 793—33)	vw
39115 (39111)	1.	0—1 + 17.	0—2		(1228 + 2 · 793)	w
39130 [?] (39138)	2.	0—2 + 17.	0—1 + 20a.	2—2	(2 · 1057 + 793—2 · 33)	vw
39172 (39171)	2.	0—2 + 17.	0—1 + 20a.	1—1	(2 · 1057 + 793—33)	w
39204 (39204)	2.	0—2 + 17.	0—1		(2 · 1057 + 793)	m
39278 (39285)	1.	0—1 + 2.	0—1 + 17.	0—1 + + 19a. 1—1	(1228 + 1057 + 793—90)	vw
39304 (39309)	1.	0—1 + 2.	0—1 + 17.	0—1 + + 20a. 2—2	(1228 + 1057 + 793—2 · 33)	vw
39339 (39342)	1.	0—1 + 2.	0—1 + 17.	0—1 + + 20a. 1—1	(1228 + 1057 + 793—33)	vw
39379 (39375)	1.	0—1 + 2.	0—1 + 17.	0—1	(1228 + 1057 + 793)	m
39425 (39435)	2.	0—3 + 20a.	1—1		(3 · 1057—33)	ew
39464 (39468)	2.	0—3			(3 · 1057)	w
39509 (39513)	1.	0—2 + 17.	0—1 + 20a.	1—1	(2 · 1228 + 793—33)	ew
39538 (39546)	1.	0—2 + 17.	0—1		(2 · 1228 + 793)	w
39600 (39606)	1.	0—1 + 2.	0—2 + 20a.	1—1	(1228 + 2 · 1057—33)	ew
39634 (39639)	1.	0—1 + 2.	0—2		(1228 + 2 · 1057)	w
39655 (39667)	2.	0—1 + 17.	0—3 + 20a.	2—2	(1057 + 3 · 793—2 · 33)	vw
39690 (39700)	2.	0—1 + 17.	0—3 + 20a.	1—1	(1057 + 3 · 793—33)	vw
39718 (39733)	2.	0—1 + 17.	0—3		(1057 + 3 · 793)	w
39738	?					ew
39806 (39810)	1.	0—2 + 2.	0—1		(2 · 1228 + 1057)	vw
39855 (39874)	2.	0—2 + 17.	0—2 + 19a.	1—1 + + 20a. 1—1	(2 · 1057 + 21793—90—33)	ew
39897 (39907)	2.	0—2 + 17.	0—2 + 19a.	1—1	(2 · 1057 + 2 · 793—90)	vw
39925 (39931)	2.	0—2 + 17.	0—2 + 20a.	2—2	(2 · 1057 + 2 · 793—2 · 33)	ew
39959 (39964)	2.	0—2 + 17.	0—2 + 20a.	1—1	(2 · 1057 + 2 · 793—33)	vw

Table VIII continued

39992 (39997)	2.	0—2 + 17.	0—2		(2 · 1057 + 2 · 793)	w
40125 (40135)	1.	0—1 + 2.	0—1 + 17.	0—2 +		
		+ 20a.	1—1		(1228 + 1057 + 2 · 793—33)	ew
40169 (40168)	1.	0—1 + 2.	0—1 + 17.	0—2	(1228 + 1057 + 2 · 793)	w
40215 (40228)	2.	0—3 + 17.	0—1 + 20a.	1—1	(3 · 1057 + 793—33)	ew
40253 (40261)	2.	0—3 + 17.	0—1		(3 · 1057 + 793)	w
40322 (40339)	1.	0—2 + 17.	0—2		(2 · 1228 + 2 · 793)	ew
40390 (40399)	1.	0—1 + 2.	0—2 + 17.	0—1 +		
		+ 20a.	1—1		(1228 + 2 · 1057 + 793—33)	ew
40434 (40432)	1.	0—1 + 2.	0—2 + 17.	0—1	(1228 + 2 · 1057 + 793)	w
40475 (40492)	2.	0—4 + 20a.	1—1		(4 · 1057—33)	ew
40510 (40525)	2.	0—4			(4 · 1057)	vw
40677 (40696)	1.	0—1 + 2.	0—3		(1228 + 3 · 1057)	vw
40743 (40757)	2.	0—2 + 17.	0—3 + 20a.	1—1	(2 · 1057 + 3 · 793—33)	ew
40777 (40790)	2.	0—2 + 17.	0—3		(2 · 1057 + 3 · 793)	ew
41265 (41285)	2.	0—4 + 17.	0—1 + 20a.	1—1	(4 · 1057 + 793—33)	ew
41300 (41318)	2.	0—4 + 17.	0—1		(4 · 1057 + 793)	vw

ew = extremely weak

vw = very weak

w = weak

m = medium

s = strong

vs = very strong

The spectrum of meta-chlorofluorobenzene

The Raman spectrum of meta-chlorofluorobenzene has been investigated by KOHLRAUSCH and PONGRATZ [19], by TINTEA [15] and recently by HARRIS, NARASIMHAM and NIELSEN [15a]. The Raman frequencies of the a' vibrations of meta-chlorofluorobenzene (including the intensity values and the polarization properties) are as follows: (245) (p9), 410 (dp6), 519 (p3), 682 (p7), 883, 1003 (p10), 1063 (p4), 1084, 1132, 1157 (?2), 1221 (p4), 1264 (dp2), 1297, 1432, 1480, 1600 (p—dp4), 3030, 3082(p—dp9) and 3189. The first of these values is given in brackets, presumably to indicate that the value is uncertain. Indeed, in the ultraviolet spectrum a value of 262 cm^{-1} was found instead of 243 cm^{-1} .

If the two different halogen atoms are assumed to be identical, this transition from point group C_2 into point group C_{2v} results in a separation of the 21 a' vibrations into 11 a_1 and 10 b_1 vibrations. Clearly, the polarized lines are to be assigned to the a_1 , whereas the depolarized ones to the b_1 vibrations. It was attempted, accordingly, to derive the totally symmetrical vibrations from the corresponding vibrations of benzene, as shown in Table IX together with the corresponding frequencies of meta-difluorobenzene [20].

The very strong band of 37040 cm^{-1} was assumed to be the 0—0 band of meta-chlorofluorobenzene. The second most intensive band is that of the 0—1 transition of normal vibration 2 of which also the overtones were found up to the 0—4 transition. The 0—1 transition of vibration 17, yields a very intensive band.

Out of the overtones of this vibration, however, only transition 0—2 was found and this with a very low intensity. The overtones of vibration 1 and 14 appeared, on the other hand, up to transition 0—3 and 0—2, respectively.

Table IX

Number	Benzene	m-Difluorobenzene	m-Chlorofluorobenzene (ground)	m-Chlorofluorobenzene (excited)
1.	3062 cm^{-1}	1279 cm^{-1}	1217 cm^{-1}	1217 cm^{-1}
2.	992	1008	1003	965
5.	3071	1256	1264	847
6.	1010	524	519	514
12.	3063	3049	3030	?
13.	1478	1454	1480	?
14.	1038	1068	1063	1023
15.	3047	3087	3082	?
16.	1596	1616	1600	1419
17.	1178	736	682	636
18.	606	331	262	237

From among the lower frequencies the band of vibrations 18 and 6 were found up to transition 0—3 and 0—2, respectively. The relatively strong band at a distance of 847 cm^{-1} from the 0—0 band is presumably the 0—1 transition of a symmetric vibration. Vibration 5 is the only one that may have a frequency of this magnitude in the excited state.

The transition 0—1 of vibration 18a, responsible for the forbidden band system of benzene, appears only with moderate intensity.

The spectrum of meta-chlorofluorobenzene vapour is shown in Fig. 6.

The three different separations exhibited by the satellite bands are 43, 73 and 155 cm^{-1} . There is, in addition, one more satellite band, by 190 cm^{-1} to the red from the 0—0 band. On the basis of the temperature-dependence of the band intensity this was shown to be equally a ν — ν transition of a vibration perpendicular to the plane of the ring. It should be noted that, in contrast to the case of the paraisomer, no multiples of these differences were found. Table X indicates the intensities and calculated frequencies of 0—0 and its satellite

Table X

$\Delta\nu^*$	$100 \log \frac{I_1}{I_2}$ (at $23,5^\circ\text{C}$)	$100 \log \frac{I_1}{I_2}$ (at 146°C)	ν^*
1. 0—0	140,5	31,5	—
2. 43	30	10	279 cm^{-1}
3. 73	125	35	156
4. $73 + 43$	20,5	8	390
5. 155	70	30	456
6. 190	21	14	767

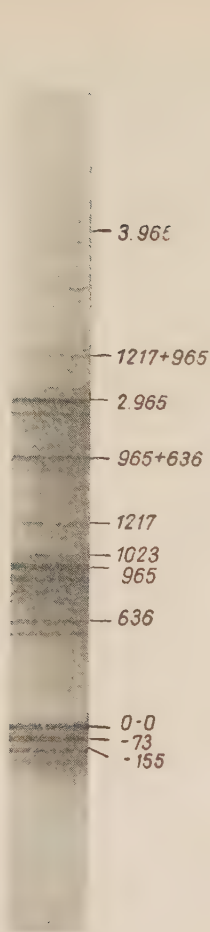


Fig. 6

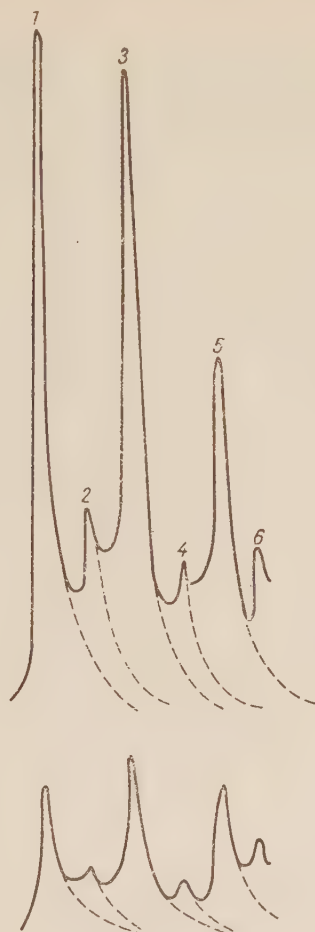


Fig. 7

bands. The densitometric curve of the band group is shown in Fig. 7. In the proximity of all calculated frequencies there are frequencies each corresponding to an a'' vibration in the Raman spectrum of *m*-chlorofluorobenzene. So the calculated 279 cm^{-1} value corresponds to the 245 frequency of vibration 20, the 156 to the 191 of the 20a, the 456 to the 444 of the 19a and the 767 to the 778 frequency of the vibration 4.

By using the Raman spectrum of *m*-difluorobenzene, it is not possible to decide which of the frequencies 245 cm^{-1} and 191 cm^{-1} pertains to vibration 20 of symmetry a_2 and to vibration 20a of symmetry b_2 , since the frequencies in question are here 251 and 235 cm^{-1} . In the ultraviolet spectrum, however, there is a weak band, by 202 cm^{-1} to the far ultraviolet from band 0-0. This is in full agreement with transition 0-1 of the vibration of frequency 245 cm^{-1} .

in the ground state, where the frequency difference between the ground and the excited states ranged 43 cm^{-1} . In class C_{2v} , however, only vibration a_2 is allowed which yields a product B_2 with the direct product B_1 . This means that there exists an allowed transition parallel to axis z . Combination of vibration b_2 would yield a direct product A_2 in which case the transition would be forbidden in every direction. For the calculated 390 cm^{-1} of the combination of two vibrations given in Table X the theory gives 435 cm^{-1} , which confirms the assumptions.

The complete interpretation of the spectrum of *m*-chlorofluorobenzene is given in Table XI. In certain cases of accidental degeneration when two assumptions were of commensurable probability, both interpretations are shown. In several cases the accidentally degenerate bands were shifted from the theoretical values, one to the right, the other to the left; the FERMI resonance may account for this phenomenon. These cases are shown in Table XI. In the case of higher overtones also here certain anharmonicity was showing up.

Table XI

36041 (36037) 2. 1—0	(—1003)	ew
36204 (36203) 17. 1—0 + 19a. 1—1	(—682—155)	ew
36281 (36285) 17. 1—0 + 20a. 1—1	(—682—73)	vw
36356 (36358) 17. 1—0	(—682)	w
36450 (36448) 6. 1—0 + 20a. 1—1	(—519—73)	ew
36523 (36521) 6. 1—0	(—519)	ew
36621 (36623) 18. 1—0 + 19a. 1—1	(—262—155)	vw
36685 ?		ew
36700 (36705) 18. 1—0 + 20a. 1—1	(—262—73)	vw
36732 (36735) 18. 1—0 + 20. 1—1	(—262—43)	ew
36752 ?		vw
36778 (36778) 18. 1—0	(—262)	w
36809 (36812) 19a. 1—1 + 20a. 1—1	(—155—73)	vw
36826 ?		w
36850 (36850) 4. 1—1	(—190)	m
36885 (36885) 19a. 1—1	(—155)	s
36920 (36924) 20. 1—1 + 20a. 1—1	(—43—73)	m
36967 (36967) 20a. 1—1	(—73)	vs
36997 (36997) 20. 1—1	(—43)	m
37040 0—0	(—)	vs
37065 ?		vw
37083 (37087) 20. 0—1 + 19a. 1—1	(202—155)	w
37108 ?		ew
37121 (37122) 18. 0—1 + 19a. 1—1	(237—155)	w
37164 (37169) 20. 0—1 + 20a. 1—1	(202—73)	w
37203 (37204) 18. 0—1 + 20a. 1—1	(237—73)	w
37227 ?		ew
37242 (37242) 20. 0—1	(202)	w
37278 (37277) 18. 0—1	(237)	w
37289 (37288) 18a. 0—1 + 20. 1—1 + 20a. 1—1	(364—43—73)	vw
37330 (37331) 18a. 0—1 + 20a. 1—1	(364—73)	w
37363 (37361) 18a. 0—1 + 20. 1—1	(364—43)	w
37404 (37404) 18a. 0—1	(364)	w
37440 (37441) 18. 0—2 + 20a. 1—1	(2·237—73)	ew
37460 ?		w
37486 (37481) 6. 0—1 + 20a. 1—1	(514—73)	w
37520 (37514) 18. 0—2	(2·237)	w
37520 (37521) 17. 0—1 + 19a. 1—1	(636—155)	

Table XI continued

37554 (37554)	6.	0—1			(514)	w
37599 (37603)	17.	0—1 + 20a.	1—1		(636—73)	s
37630 (37633)	17.	0—1 + 20.	1—1		(636—43)	ew
37675 (37676)	17.	0—1			(636)	s
37693 (37691)	18a.	0—2 + 20a.	1—1		(2 · 364—73)	vw
37733 (37732)	5.	0—1 + 19a.	1—1		(847—155)	vw
37752 (37751)	18.	0—3			(3 · 237)	w
37771 (37768)	18a.	0—2			(2 · 364)	vw
37814 (37814)	5.	0—1 + 20a.	1—1		(847—73)	m
37849 (37850)	2.	0—1 + 19a.	1—1		(965—155)	m
37888 (37887)	5.	0—1			(847)	m
37933 (37932)	2.	0—1 + 20a.	1—1		(965—73)	s
37943		?				vw
37961 (37962)	2.	0—1 + 20.	1—1		(965—43)	vw
38006 (38005)	2.	0—1			(965)	vs
38038 (38040)	17.	0—1 + 18a.	0—1		(636 + 364)	ew
38062 (38063)	14.	0—1			(1023)	m
38071 (38068)	6.	0—2			(2 · 514)	w
38102 (38102)	1.	0—1 + 19a.	1—1		(17127—155)	vw
38126 (38124)	5.	0—1 + 18.	0—1		(847 + 237)	w
38154		?				ew
38185 (38184)	1.	0—1 + 20a.	1—1		(1217—73)	m
38210 (38207)	2.	0—1 + 20.	0—1		(965 + 202)	w
38245 (38242)	2.	0—1 + 18.	0—1		(965 + 237)	vw
38257 (38257)	1.	0—1			(1217)	s
38295 (38300)	14.	0—1 + 18.	0—1		(1023 + 237)	w
38312 (38312)	17.	0—2			(2.636)	w
38329	{	(38326) 2.	0—1 + 18a.	0—1 + 20.	1—1	(965 + 364—43)
	{	(38328) 5.	0—1 + 6.	0—1 + 20a.	1—1	(847 + 514—73)
38380	{	(38369) 2.	0—1 + 18a.	0—1		(965 + 364)
	{	(38386) 16.	0—1 + 20a.	1—1		(1419—73)
38403 (38401)	5.	0—1 + 6.	0—1		(847 + 514)	w
38425 (38427)	14.	0—1 + 18a.	0—1		(1023 + 364)	vw
38459 (38459)	16.	0—1			(1419)	w
38483	{	(38479) 2.	0—1 + 18.	0—2		(965 + 2 · 237)
	{	(38486) 2.	0—1 + 17.	0—1 + 19a.	1—1	(965 + 636—155)
38521	{	(38519) 2.	0—1 + 6.	0—1		(965 + 514)
	{	(38523) 5.	0—1 + 17.	0—1		(847 + 636)
38567 (38568)	2.	0—1 + 17.	0—1 + 20a.	1—1		(965 + 636—73)
38642 (38641)	2.	0—1 + 17.	0—1			(965 + 636)
38697 (38699)	14.	0—1 + 17.	0—1			(1023 + 636)
38706 (38704)	6.	0—2 + 17.	0—1			(2 · 514 + 636)
38779 (38779)	2.	0—1 + 5.	0—1 + 20a.	1—1		(965 + 847—73)
38815 (38815)	2.	0—2 + 19a.	1—1			(2 · 965—155)
38852 (38852)	2.	0—1 + 5.	0—1			(965 + 847)
38894 (38897)	2.	0—2 + 20a.	1—1			(2 · 965—73)
38926 (38927)	2.	0—2 + 20.	1—1			(2 · 965—43)
38969 (38970)	2.	0—2				(2 · 965)
39029 (39028)	2.	0—1 + 14.	0—1			(965 + 1023)
39065	{	(39063) 14.	0—1 + 17.	0—1 + 18a.	0—1	(1023 + 636 + 364)
	{	(39057) 1.	0—1 + 2.	0—1 + 19a.	1—1	(1217 + 965—155)
39090 (39096)	14.	0—2				(2 · 1023)
39145 (39149)	1.	0—1 + 2.	0—1 + 20a.	1—1		(1217 + 965—73)
39176 (39179)	1.	0—1 + 2.	0—1 + 20.	1—1		(1217 + 965—43)
39223 (39222)	1.	0—1 + 2.	0—1			(1217 + 965)
39250		?				
39265	{	(39277) 2.	0—1 + 17.	0—2		(965 + 2 · 636)
39280	{	(39280) 1.	0—1 + 14.	0—1		(1217 + 1023)
39331 (39333)	14.	0—2 + 18.	0—1			(2 · 1023 + 237)
39364		?				
39405 (39401)	1.	0—2 + 20a.	1—1			(2 · 1217—73)

Table XI continued

39474 (39474)	1.	0-2			(2 · 1217)	w
39528 (39533)	2.	0-2 + 17.	0-1 + 20a.	1-1	(2 · 965 + 636-73)	w
39570		?				ew
39605 (39606)	2.	0-2 + 17.	0-1		(2 · 965 + 636)	m
39665 (39664)	2.	0-1 + 14.	0-1 + 17.	0-1	(965 + 1023 + 636)	w
39724 (39722)	14.	0-2 + 17.	0-1		(2 · 1023 + 636)	w
39773 (39780)	2.	0-3 + 19a.	1-1		(3 · 965-155)	ew
39807 (39817)	2.	0-2 + 5.	0-1		(2 · 965 + 847)	vw
39858 (39862)	2.	0-3 + 20a.	1-1		(3 · 965-73)	w
39888 (39892)	2.	0-3 + 20.	1-1		(3 · 965-43)	ew
39933 (39935)	2.	0-3			(3 · 965)	m
39991 (39993)	2.	0-2 + 14.	0-1		(2 · 965 + 1023)	m
40025		?				ew
40045		?				ew
40055 (40051)	2.	0-1 + 14.	0-2		(965 + 2 · 1023)	w
40109 (40114)	1.	0-1 + 2.	0-2 + 20a.	1-1	(1217 + 2 · 965-73)	vw
40136 (40144)	1.	0-1 + 2.	0-2 + 20.	1-1	(1217 + 2 · 965-43)	vw
40180 (40187)	1.	0-1 + 2.	0-2		(1217 + 2 · 965)	w
40225 (40242)	2.	0-2 + 17.	0-2		(2 · 965 + 2 · 636)	w
40242 (40245)	1.	0-1 + 2.	0-1 + 14.	0-1	(1217 + 965 + 1023)	w *
40358 (40366)	1.	0-2 + 2.	0-1 + 20a.	1-1	(2 · 1217 + 965-73)	vw
40434 (40439)	1.	0-2 + 2.	0-1		(2 · 1217 + 965)	vw
40495 (40497)	1.	0-2 + 14.	0-1		(2 · 1217 + 1023)	vw
40558 (40556)	2.	0-2 + 14.	0-1 + 17.	0-1 + 20a.	(2 · 1217 + 1023 + 636-73)	w
40628 (40629)	2.	0-2 + 14.	0-1 + 17.	0-1	(2 · 1217 + 1023 + 636)	w
40688 (40691)	1.	0-3			(3 · 1217)	vw
40725 (40745)	2.	0-4 + 19a.	1-1		(4 · 965-155)	ew
40766 (40782)	2.	0-3 + 5.	0-1		(3 · 965 + 847)	ew
40814 (40827)	2.	0-4 + 20a.	1-1		(4 · 965-73)	vw
40843 (40857)	2.	0-4 + 20.	1-1		(4 · 965-43)	ew
40883 (40900)	2.	0-4			(4 · 965)	w
40954 (40958)	2.	0-3 + 14.	0-1		(3 · 965 + 1023)	vw
40990		?				ew
41013 (41016)	2.	0-2 + 14.	0-2		(2 · 965 + 2 · 1023)	ew
41058 (41079)	1.	0-1 + 2.	0-3 + 20a.	1-1	(1217 + 3 · 965-73)	vw
41096 (41109)	1.	0-1 + 2.	0-3 + 20.	1-1	(1217 + 3 · 965-43)	ew
41140 (41152)	1.	0-1 + 2.	0-3		(1217 + 3 · 965)	vw
41190 (41210)	1.	0-1 + 2.	0-2 + 14.	0-1	(1217 + 2 · 965 + 1023)	ew
41395 (41404)	1.	0-2 + 2.	0-2		(2 · 1217 + 2 · 965)	ew
41458 (41462)	1.	0-2 + 2.	0-1 + 14.	0-1	(2 · 1217 + 965 + 1023)	ew

The spectrum of o-chlorofluorobenzene

The Raman spectrum of o-chlorofluorobenzene has been studied by HERZ [21], KOHLRAUSCH and PONGRATZ [19], TINTEA [15] and recently by NARASIMHAM and NIELSEN [22].

The last named identify one frequency to each 30 normal vibrations thus giving a total interpretation of the vibrational conditions of the molecule by using also the infrared spectrum. The frequencies of the 21 α' vibration are the following (with the depolarization factors in brackets): 231 (0,74?), 375 (0,41), 496 (0,48), 554 (0,46), 680 (0,13), 826 (0,18), 1029 (0,08), 1071 (0,34), 1127 (0,49), 1157 (0,80), 1237 (0,15), 1264 (p), 1287 (?), 1450 (?), 1482 (?), 1588 and 1597 (mean value 0,64), 3025 (?), 3071 (?), 3083 (?), and 3171 (?).

Although o-chlorofluorobenzene belongs to symmetry class C_2 , the symmetry conditions owing to the similarity of the halogen atoms and according to the spectrum may be discussed in class C_{2v}^* . Eleven of the above mentioned vibrations are of type a_1 and ten of b_1 . Since the last 8 vibrations (from 1450) consist of degenerate pairs in benzene, the first 13 vibrations must contain 7 vibrations of type a_1 . On the basis of depolarization factors the following frequencies belong almost certainly to the latter: 680, 826, 1029, 1237 and 1264 cm^{-1} . The next two vibrations of smallest depolarization factor should be the frequencies 1071 and 375 cm^{-1} . № 1071 of these agrees most probably with normal vibration 14 with 1038 cm^{-1} frequency and b_{2u} symmetry of benzene, since this frequency remains between 1000 and 1100 cm^{-1} in all derivatives independently of the substituents. There are now two vibrations in this region with frequencies 1029 and 1071 cm^{-1} , the 1029 being obviously of type a_1 but the normal vibration 14 of benzene is of type b_1 in the class C_{2v}^* . Thus it may be identified with the 1071 cm^{-1} frequency. The 375 cm^{-1} frequency belongs probably to vibration a_1 , namely to normal vibration 18 originating from the 606 cm^{-1} degenerate vibration of benzene. Thus all vibrations a_1 are found except one and their identifications with the benzene frequencies are also plausible. Only the frequency corresponding to normal vibration 10 of benzene was not found in the Raman spectrum of o-chlorofluorobenzene (this vibration is of symmetry a_1 in class C_{2v}). This frequency rapidly decreases when introducing new substituents (1150 cm^{-1} in benzene, 858 cm^{-1} in monodeutero-, 405 cm^{-1} in fluoro-, 297 cm^{-1} in chloro-, 254 cm^{-1} in bromo- and 220 cm^{-1} in iodobenzene [22a]). Thus it is probable that frequency 231 cm^{-1} corresponds to this vibration because no one of vibrations b_1 may have such a low value. The relatively high depolarization factor is apparently incongruous with this interpretation though the two adjacent vibrations a'' (167 and 269 cm^{-1}) might have interfered with the determination. On the other hand, the assumption is confirmed by the fact that the transition 0—1 of the vibration is active in the ultraviolet. Table XII contains the frequencies of these 11 vibrations of type a_1 in the ground and excited electronic states, as well as the frequencies of the corresponding vibrations of o-dichlorobenzene for comparison [23, 24].

The band 0—0 of o-chlorofluorobenzene was identified with the most intensive band of spectrum at 37045 cm^{-1} . The second strongest band is in a distance of 937 cm^{-1} from the band 0—0 but either it has no overtones or these result in a very weak intensity. There appear indeed some intensive bands at multiple values of 937 but these are in accidental degeneracy with the combination of the two vibrations producing the two strongest series ($2 \cdot 937 = 1874$ and $1075 + 976 = 1871$). If the overtones of vibration 937 cm^{-1} had essential intensities, this band would be the most intensive among the other bands originating from similar combinations, but this is not observable. On the other hand, the 937 cm^{-1} frequency identified with the 0—1 transition of vibration 9 combines

Table XII

Normal vibration	Benzene	o-Dichlorobenzene	o-Chlorofluorobenzene	
			(ground)	(excited)
1.	3062 cm^{-1}	?	1264 cm^{-1}	1193 cm^{-1}
2.	992	1129	1237	1075
9.	1310	1040	1029	937
10.	1150	?	231	175
12a.	3063	?	3083	?
13a.	1478	?	1488	1249
14a.	1038	659	826	796
15.	3047	3072	3071	?
16.	1596	1609	1597	1356
17.	1178	485	680	638
18.	606	237	375	276

with many other bands. The highest overtone of normal vibration 2 is the 0—3 transition, that of the similiary intensive vibration 14a is 0—5, the one of vibration 17 having almost the same intensity with respect to the 0—1 transition is 0—2. The other symmetric vibrations have only 0—1 transitions. In the almost proximity of the 0—1 transition of normal vibration 17 separated by 638 cm^{-1} from the 0—0 band there is a band of considerable intensity which could not be identified with 0—1 transitions of any symmetric vibration. The same phenomenon was observed by ANNO and MATUBARA [13] in the ultraviolet spectrum of o-dichlorobenzene where they found a band also at 640 cm^{-1} of an intensity similar to that observed at 610 cm^{-1} . This band appears in the spectrum of o-chlorofluorobenzene at a distance of 658 cm^{-1} from the band 0—0, consequently not more than by 20 cm^{-1} from the transition 0—1 of vibration 17. One vibration responsible for an intensive band was regarded already in the spectrum of monofluorobenzene as having symmetry a_2 [8] (the frequency was 762 in excited state and 826 cm^{-1} in the ground state), hence it may be expected that also in this case we have to do with the 0—1 transition of a vibration perpendicular to the plane of the ring. This vibration, however, is in class C_{2v}^* , obviously not of a_2 but of b_2 symmetry because the combination of the former with direct product A_1 would give a forbidden transition A_2 . In the infrared spectrum of o-chlorofluorobenzene appears vibration 4 having 755 cm^{-1} frequency here and probably 658 cm^{-1} in the excited state as a very strong band (vibration 4 has indeed a symmetry of b_2). It is, however, hard to account for the considerable intensity of transition 0—1 of this vibration in these spectra. There are still transitions 1—0 and 0—1 of a vibration b_2 with frequencies 167 and 98 cm^{-1} , respectively, at the two sides of the band 0—0. Two moderately intensive bands are also to be found, one by 520 cm^{-1} to the visible, the other

by 338 cm^{-1} to the far ultraviolet from the band 0—0, the former having some satellite bands too. These bands cannot be interpreted as transitions 1—0 and 0—1 of some vibration because there does not exist any Raman line with a frequency of 520 cm^{-1} (the nearest being a vibration b_2 with 535 cm^{-1} frequency, the frequency of this vibration, however, was calculated to be 320 cm^{-1} in excited state, see Table XIII).

The transition 0—1 of vibration 18a resulting in the forbidden band system of benzene is not to be found either here or in the spectrum of p-chlorofluorobenzene. The absorption spectrum of o-chlorofluorobenzene is shown in Fig. 8.

The satellite bands are, in general, separated by 34, 69 and 215 cm^{-1} and, in addition, a further maximum was found in a distance of 127 cm^{-1} from band 0—0, which proved to be a satellite band too. The vibration resulting in a difference of 69 cm^{-1} alone represents transition 2—2, the others have only transitions 1—1. Table XIII shows the intensities of the 0—0 and satellite bands at two temperatures and frequencies calculated from these data.

Table XIII

	$\Delta\nu^*$	$100 \log \frac{I_1}{I_0}$ (at $23,5^\circ\text{C}$)	$100 \log \frac{I_1}{I_0}$ (at 146°C)	ν^*
1.	0—0	139,5	36	—
2.	34	32,5	12	252 cm^{-1}
3.	69	82	28	197
4.	$69+34$	8,5	4	423
5.	127	40	20	465
6.	2,69	36	15	337
7.	167	25	8	151
8.	$167+34$	13	6	409
9.	215	22	12	527

In Fig. 9 the densitometric curve of the band group is shown. The interpretation of frequencies was easy enough here too. In the Raman spectrum of o-chlorofluorobenzene two vibrations a'' (269 and 167 cm^{-1}) were found, probably corresponding to the vibrations resulting in 34 and 69 cm^{-1} separations. Since the vibration of 167 cm^{-1} frequency appears also in transition 1—0, it is a member of symmetry b_2 of the degenerate normal vibration pair 20 of benzene. Hence the frequency in excited state of vibration 20a with 167 cm^{-1} frequency is 98 cm^{-1} . This latter was also found in the spectrum which fact confirms the interpretation. The vibration appearing in the separation 127 cm^{-1} corresponds probably to vibration b_2 of 443 cm^{-1} frequency and that of 215

cm^{-1} to the vibration of 535 cm^{-1} . According to HERZBERG's notation, the former is the 19th, the latter the 11th normal vibration. The theory gives 449 for values 423 and 409 in combinations, and 334 for 337. This again confirms the assumptions.

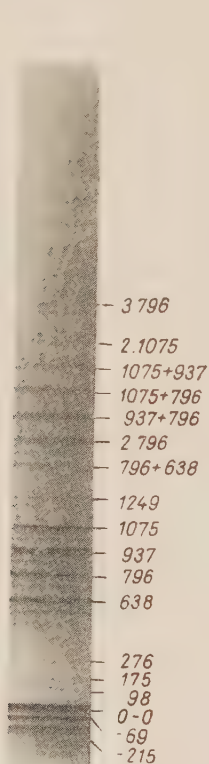


Fig. 8

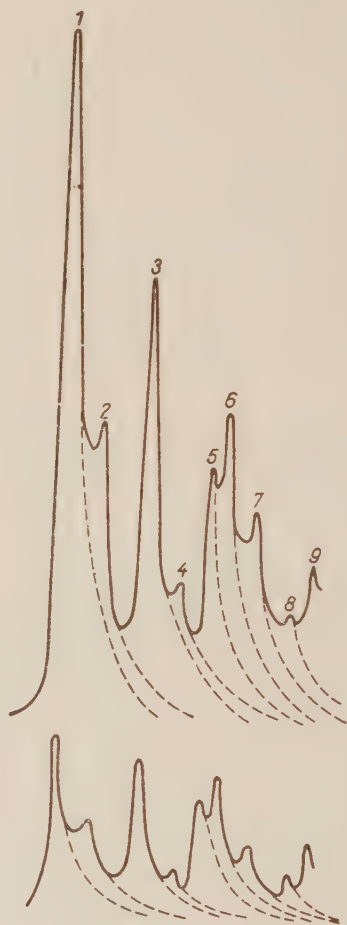


Fig. 9

Table XIV shows the complete interpretation of the spectrum of *o*-chlorofluorobenzene. The possible remarks are similar to those made at the spectra of both other isomers. The cases of anharmonicity and accidental degeneration are turning up here too and in one case the FERMI-resonance is the only possible explanation. A peculiar feature of the ultraviolet spectrum of *o*-chlorofluorobenzene is the considerable equidistance of its stronger bands caused by accident, thus the spectrum at first view seems to be very regular, though in reality it is the most complicated among the spectra of the three isomers.

Table XIV

35807 (35808) 2.	1—0	(—1237)	ew
36013 (36011) 9.	1—0	(—1029)	ew
36080 (36081) 14a.	1—0 + 20a. 2—2	(—826—2 · 69)	ew
36149 (36150) 14a.	1—0 + 20a. 1—1	(—826—69)	ew
36215 (36219) 14a.	1—0	(—826)	ew
36293 (36290) 4.	1—0	(—755)	ew
36293 (36296) 17.	1—0 + 20a. 1—1	(—680—69)	
36365 (36365) 17.	1—0	(—680)	vw
36455 (36456) ?	1—0 + 20a. 1—1	(—520—69)	ew
36490 (36491) ?	1—0 + 20. 1—1	(—520—34)	ew
36525 (36525) ?	1—0	(—520)	ew
36553	?		ew
36601 (36601) 18.	1—0 + 20a. 1—1	(—375—69)	ew
36638 (36636) 18.	1—0 + 20. 1—1	(—375—34)	ew
36673 (36670) 18.	1—0	(—375)	vw
36721	?		ew
36732 (36727) 11.	1—1 + 20. 1—1 + 20a. 1—1	(—215—34—69)	ew
36737	?		ew
36765 (36761) 11.	1—1 + 20a. 1—1	(—215—69)	w
36799	?		w
36811 (36809) 20a.	2—1	(—167—69)	w
36830 (36830) 11.	1—1	(—215)	m
36847 (36844) 20a.	1—0 + 20. 1—1	(—167—34)	vw
36880 (36878) 20a.	1—0	(—167)	w
36908 (36907) 20a.	2—2	(—2 · 69)	s
36918 (36918) 19a.	1—1	(—127)	w
36941 (36942) 20.	1—1 + 20a. 1—1	(—34—69)	ew
36977 (36976) 20a.	1—1	(—69)	s
37011 (37011) 20.	1—1	(—34)	w
37045	0—0	(—)	vs
37059	?		ew
37075 (37074) 20a.	1—2	(98—69)	vw
37093	?		vw
37108 (37109) 20a.	0—1 + 20. 1—1	(98—34)	ew
37146 (37143) 20a.	0—1	(98)	m
37153 (37151) 10.	0—1 + 20a. 1—1	(175—69)	vw
37188 (37186) 10.	0—1 + 20. 1—1	(175—34)	ew
37218 (37220) 10.	0—1	(175)	m
37231	?		vw
37252 (37252) 18.	0—1 + 20a. 1—1	(276—69)	ew
37295	?		vw
37321 (37321) 18.	0—1	(276)	m
37383 (37383) ?	0—1	(338)	w
37402 (37399) 17.	0—1 + 11. 1—1 + 20a. 1—1	(638—215—69)	vw
37433 (37434) 17.	0—1 + 11. 1—1 + 20. 1—1	(638—215—34)	ew
37467 (37468) 17.	0—1 + 11. 1—1	(638—215)	vw
37487 (37488) 4.	0—1 + 11. 1—1	(658—215)	ew
37525 (37526) 17.	0—1 + 20a. 1—0	(638—167)	ew
37546 (37545) 17.	0—1 + 20a. 2—2	(638—2 · 69)	ew
37566	?		m
37615 (37614) 17.	0—1 + 20a. 1—1	(638—69)	m
37632 (37634) 4.	0—1 + 20a. 1—1	(658—69)	vw
37649 (37649) 17.	0—1 + 20. 1—1	(638—34)	ew
37684 (37683) 17.	0—1	(638)	s
37702 (37703) 4.	0—1	(658)	m
37741 (37738) 14a.	0—1 + 20. 1—1 + 20a. 1—1	(796—34—69)	ew
37773 (37772) 14a.	0—1 + 20a. 1—1	(796—69)	m
37806 (37807) 14a.	0—1 + 20. 1—1	(796—34)	ew
37841 (37841) 14a.	0—1	(796)	s
37851 (37844) 9.	0—1 + 20a. 2—2	(937—2 · 69)	vw
37906 (37905) 2.	0—1 + 11. 1—1	(1075—215)	w

Table XIV continued

37914 (37913)	9.	0—1 + 20a.	1—1	(937—69)	m
37978 (37982)	2.	0—1 + 20a.	2—2	(1075—2 · 69)	w
37984 (37982)	9.	0—1		(937)	s *
38017 (38017)	2.	0—1 + 20.	1—1 + 20a. 1—1	(1075—34—69)	ew
38050 (38051)	2.	0—1 + 20a.	1—1	(1075—69)	m
38087 (38086)	2.	0—1 + 20.	1—1	(1075—34)	w
38121 (38120)	2.	0—1		(1075)	s
38155 (38156)	13a.	0—1 + 20a.	2—2	(1249—2 · 69)	ew
38170 (38169)	1.	0—1 + 20a.	1—1	(1193—69)	ew
38175	?				ew
38185	?				ew
38203	?				ew
38229 (38225)	13a.	0—1 + 20a.	1—1	(1249—69)	ew
38238 (38238)	1.	0—1		(1193)	w
38294 (38294)	13a.	0—1		(1249)	m
38322 (38321)	17.	0—2		(2 · 638)	w
38331 (38332)	16.	0—1 + 20a.	1—1	(1356—69)	vw
38363 (38361)	4.	0—2		(2 · 658)	ew
38402 (38401)	16.	0—1		(1356)	vw
38406 (38410)	14a.	0—1 + 17.	0—1 + 20a. 1—1	(796 + 638—69)	vw
38426 (38430)	4.	0—1 + 14a.	0—1 + 20a. 1—1	(658 + 796—69)	ew
38479 (38479)	14a.	0—1 + 17.	0—1	(796 + 638)	m
38495 (38499)	4.	0—1 + 14a.	0—1	(658 + 796)	vw
38567 (38568)	14a.	0—2 + 20a.	1—1	(2 · 796—69)	w
38621 (38620)	9.	0—1 + 17.	0—1	(937 + 638)	w
38637 (38637)	14a.	0—2		(2 · 796)	m
38687 (38689)	2.	0—1 + 17.	0—1 + 20a. 1—1	(1075 + 638—69)	vw
38705 (38709)	9.	0—1 + 14a.	0—1 + 20a. 1—1	(937 + 796—69)	ew
38757 (38758)	2.	0—1 + 17.	0—1	(1075 + 638)	w
38773 (38778)	9.	0—1 + 14a.	0—1	(937 + 796)	m
38846 (38847)	2.	0—1 + 14a.	0—1 + 20a. 1—1	(1075 + 796—69)	w
38884 (38882)	2.	0—1 + 14a.	0—1 + 20. 1—1	(1075 + 796—34)	ew
38918 (38916)	2.	0—1 + 14a.	0—1	(1075 + 796)	s
38987 (38988)	2.	0—1 + 9.	0—1 + 20a. 1—1	(1075 + 937—69)	w
39057 (39057)	2.	0—1 + 9.	0—1	(1075 + 937)	m
39089 (39090)	13a.	0—1 + 14a.	0—1	(1249 + 796)	vw
39123 (39126)	2.	0—2 + 20a.	1—1	(2 · 1075—69)	w
39162 (39161)	2.	0—2 + 20.	1—1	(2 · 1075—34)	ew
39194 (39195)	2.	0—2		(2 · 1075)	w
39230 (39231)	9.	0—1 + 13a.	0—1	(937 + 1249)	w
39260 (39258)	9.	0—1 + 17.	0—2	(937 + 2 · 638)	w
39283 (39275)	14a.	0—2 + 17.	0—1	(2 · 796 + 638)	w
39302 (39300)	2.	0—1 + 13a.	0—1 + 20a. 1—1	(1075 + 1249—69)	ew
39368 (39369)	2.	0—1 + 13a.	0—1	(1075 + 1249)	w
39425 (39433)	14a.	0—3		(3 · 796)	m
39498 (39505)	9.	0—1 + 14a.	0—2 + 20a. 1—1	(937 + 2 · 796—69)	vw
39571 (39574)	9.	0—1 + 14a.	0—2	(937 + 2 · 796)	m
39639 (39643)	2.	0—1 + 14a.	0—1 + 20a. 1—1	(1075 + 2 · 796—69)	vw
39712 (39712)	2.	0—1 + 14a.	0—2	(1075 + 2 · 796)	m
39780 (39784)	2.	0—1 + 9.	0—1 + 14a. 0—1 + 20a. 1—1	(1075 + 937 + 796—69)	ew
39837 (39833)	2.	0—2 + 17.	0—1	(2 · 1075 + 638)	ew
39854 (39853)	2.	0—1 + 9.	0—1 + 14a. 0—1	(1075 + 937 + 796)	m
39919 (39922)	2.	0—2 + 14a.	0—1 + 20a. 1—1	(2 · 1075 + 796—69)	ew
39991 (39991)	2.	0—2 + 14a.	0—1	(2 · 1075 + 796)	w
40061 (40063)	2.	0—2 + 9.	0—1 + 20a. 1—1	(2 · 1075 + 937—69)	vw
40133 (40132)	2.	0—2 + 9.	0—1	(2 · 1075 + 937)	w
40161 (40165)	2.	0—1 + 13a.	0—1 + 14a. 0—1	(1075 + 1249 + 796)	ew
40213 (40229)	14a.	0—4		(4 · 796)	w
40255 (40270)	2.	0—3		(3 · 1075)	ew

Table XIV continued

40298 (40301)	9.	0—1 + 14a.	0—3 + 20a.	1—1	(937 + 3 · 796—69)	ew	
40353 (30370)	9.	0—1 + 14a.	0—3		(937 + 3 · 796)	w	
40438 (40439)	2.	0—1 + 14a.	0—3 + 20a.	1—1	(1075 + 3 · 776—69)	ew	
40505 (40508)	2.	0—1 + 14a.	0—3		(1075 + 3 · 796)	w	
40568 (40580)	2.	0—1 + 9.	0—1 + 14a.	0—2 + + 20a.	1—1	(1075 + 937 + 2.796—69)	ew
40640 (40649)	2.	0—1 + 9.	0—1 + 14a.	0—2	(1075 + 937 + 2.796)	vw	
40707 (40718)	2.	0—2 + 14a.	0—2 + 20a.	1—1	(2 · 1075 + 2 · 796—69)	ew	
40782 (40787)	2.	0—2 + 14a.	0—2		(2 · 1075 + 2 · 796)	vw	
40854 (40859)	2.	0—2 + 9.	0—1 + 14a.	0—1 + + 20a.	1—1	(2 · 1075 + 937 + 796—69)	ew
40931 (40928)	2.	0—2 + 9.	0—1 + 14a.	0—1	(2 · 1075 + 937 + 796)	vw	
41003 (41025)	14a.	0—5			(5 · 796)	ew	
41063 (41066)	2.	0—3 + 14a.	0—1		(3 · 1075 + 796)	ew	
41285 (41304)	2.	0—1 + 14a.	0—4		(1075 + 4 · 796)	ew	

Correlation between the intensity ratio of the allowed and forbidden parts of the spectrum and the electronic symmetry of the ring

The compactness of bands raises experimental difficulties when determining the intensity ratio of the allowed and forbidden parts of the spectrum. Approximate informations can, however, be gathered by taking the ratio of the intensity of band 0—0 and that of the band corresponding to transition 0—1 of the antisymmetric vibration b_{1g} , respectively b_1 , which originates from vibration 18 (606 cm^{-1}) of symmetry e_g^+ of benzene.

From the fact that this intensity ratio is greater in p-dichlorobenzene than in monochlorobenzene and similarly in p-chlorofluorobenzene than in monofluorobenzene, one may conclude that the electronic symmetry in the ring, which determines the intensity ratio of the allowed and forbidden parts, may not be characterized by the dipole moment, because if this were the case then e. g. in p-dichlorobenzene there would exist no allowed bands. Therefore the change of the electronic density in the ring must be taken into account as a characteristic parameter. Thus it is conceivable that the forbidden part appears in monochlorobenzene with greater intensity because the electron-sucking of chlorine spreads to a considerable extent only over the adjacent carbon atom (or atoms) whereas in the bigger part of the ring the gradient of the charge density is small. On the other hand, in p-dichlorobenzene a considerable gradient of charge density arises at opposite sides of the ring increasing thereby the probability of the allowed part and decreasing that of the forbidden part. In the spectra of monofluorobenzene and chlorofluorobenzene isomers the differences are less significant. This is in agreement with the consideration that the fluorine atom alone can provoke a considerable gradient of charge density on all carbon atoms of the ring.

Obviously, the meta-, and even more the ortho-substituted halogens are continually decreasing the electronic symmetry, hence the intensity ratios rise. In the spectra of m- and o-dichlorobenzene the mentioned band is still measurable though of much lower intensity than in the p-isomer, in spectra of chlorofluorobenzene isomers the differences are already immeasurable.

The author is indebted to the Reaction Mechanism Group of the Central Research Institute for Chemistry, especially to GYÖRGY OLÁH and ATTILA PAVLÁTH for submitting pure preparations.

SUMMARY

A detailed interpretation of the ultraviolet vapour spectra of chlorofluorobenzene isomers is given. Author has established that the spectra consist almost entirely of transitions of totally symmetrical vibrations, i. e. the allowed bands are predominating. According to the spectra, the investigated molecules behave as belonging to a class of higher symmetry due to the resemblance of halogens. Hence e. g. the spectrum of p-chlorofluorobenzene is as simple as that of p-dichlorobenzene. Attempts were made to derivate the normal vibrations of these substituted benzenes from the correspondent vibrations of benzene. In the majority of cases a decrease of the frequencies of benzene was found under the influence of the substituents, whereas those of some skeleton vibrations increase. Thus the frequency of the breathing vibration is 992 cm^{-1} in benzene, 1090 cm^{-1} in the para-, 1002 cm^{-1} in the meta- and 1237 in the o-chlorofluorobenzene. On the other hand, under excitation, in o-chlorofluorobenzene, the frequency of this vibration decreases to the greatest extent. The frequencies of satellite bands accompanying the stronger bands were determined from the temperature dependence of the band intensities. At last a connection between the intensity ratio of the allowed and forbidden parts of the spectra and the charge distribution in the aromatic ring were established.

LITERATURE

1. E. WIGNER: Gruppentheorie (Vieweg und Sohn, Braunschweig) 1931.
2. G. HERZBERG, E. TELLER: Z. physik. Chem. **B 21**, 410 (1933).
3. H. SPONER, E. TELLER: Rev. Mod. Phys. **13**, 76 (1941).
4. R. WITTE, V. HENRY: Comptes rendus **176**, 1298 (1923).
5. H. SPONER: Rev. Mod. Phys. **14**, 224 (1942).
6. A. L. SKLAR: ibidem **14**, 232 (1942).
7. S. H. WOLLMANN: J. Chem. Phys. **9**, 816 (1941).
8. S. H. WOLLMANN: ibidem **14**, 123 (1946).
9. K. MASAKI: Bull. Chem. Soc. Japan **11**, 346 (1936).
10. K. ASAGOE, Y. IKEMOTO: Proc. Physic.-Math. Soc. Japan **22**, 677 (1940).
11. G. A. DIMA, H. TINTEA: Bull. Acad. Roum. **23**, 34 (1940).
12. J. ERRERA, V. HENRY: J. Physiq. Radium **9**, 205 (1928).
13. T. ANNO, I. MATUBARA: J. Chem. Phys. **23**, 796 (1955).
- 13a. C. D. COOPER: J. Chem. Phys. **22**, 503 (1954)
- 13b. V. RAMAKRISHNA RAO, H. SPONER: Phys. Rev. **87**, 213 (1952).
14. GY. VARSÁNYI: Cand. Diss. 1954.
15. H. TINTEA: Bull. Soc. Roum. Physic. **43**, 43 (1942).
- 15a. F. W. HARRIS, N. A. NARASIMHAM, J. R. NIELSEN: J. Chem. Phys. **24**, 1232 (1956).
16. N. A. NARASIMHAM, M. Z. EL. SABBAN, J. R. NIELSEN: ibidem **24**, 420 (1956).
17. G. HERZBERG: Molecular Spectra and Molecular Structure II. (Van Nostrand, New York) 1947.
18. C. K. INGOLD: J. Chem. Soc. **1936**, 912.
19. K. W. F. KOHLRAUSCH, A. PONGRATZ: S. B. Akad. Wiss. Wien **143**, 551 (1934); Mh. Chem. **65**, 1470 (1935).
20. E. E. FERGUSON, R. L. COLLINS, J. R. NIELSEN: J. Chem. Phys. **21** 1470 (1953).
21. E. HERZ: Mh. Chem. **76**, 1 (1946).
22. N. A. NARASIMHAM, J. R. NIELSEN: J. Chem. Phys. **24**, 433. (1956).
- 22a. D. H. WHIFFEN: J. Chem. Soc. **1956**, 1350.
23. E. HERZ, B. VOGEL: Mh. Chem. **76**, 200 (1946).
24. M. VUKS: Acta Physicochim. URSS **6**, 327 (1936).

BANDENSYSTEM DES ABSORPTIONS-DAMPFSPEKTRUMS VON CHLORFLUOR-BENZOLISOMEREN IM NAHEN ULTRAVIOLETT

GY. VARSÁNYI

(Lehrstuhl für physikalische Chemie der Technischen Universität, Budapest und Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest)

Eingegangen am 16. August 1956

Zusammenfassung

Es wurde das Absorptions-Dampfspektrum von Chlorfluorbenzolisomeren im nahen Ultraviolett ausführlich interpretiert. Es wurde bestätigt, daß diese Spektren überwiegend aus Übergängen von vollkommen symmetrischen Schwingungen aufgebaut sind, d. h. die sogenannten zugelassenen Banden in ihnen dominieren. Den Spektren gemäß benehmen sich die erwähnten Molekeln infolge der Gleichheit der Halogene, als sie einer höheren Symmetrieklasse gehören möchten. Daher hat z. B. p-Chlorfluorbenzol ein Spektrum von ebenso einfacher Struktur wie das von p-Dichlorbenzol. Es wurde versucht, die Normalschwingungen dieser Benzolderivate aus den entsprechenden Schwingungen des Benzols zu derivieren. Es wurde gefunden, daß sich die Frequenzahlen der Schwingungen des Benzols in den meisten Fällen auf Einwirkung der Substituenten verminderten (mit Ausnahme von einigen, gewisse Frequenzerhöhung zeigenden Kohlenstoffskelettschwingungen). So ergab sich die Frequenz der »atmenden« Schwingung im Benzol zu 992 cm^{-1} , im p-Chlorfluorbenzol zu 1090 , im m-Isomer zu 1002 , und im o-Isomer zu 1237 cm^{-1} . Bei der Anregung erniedrigte sich dagegen die Frequenz dieser Schwingung eben im o-Chlorfluorbenzol im größten Maße. Die Frequenz der ben breitesten begleitenden Banden gehörenden Schwingungen wurde aus den Temperaturänderungen der Intensitäten dieser Banden ermittelt. Es wurde endlich ein Zusammenhang zwischen den Intensitätsverhältnissen der zugelassenen und verbotenen Bandensystemen einerseits und der Verteilung des Ladungsdichtegradienten im Ring andererseits gefunden.

СИСТЕМА БЛИЗКИХ ПОЛОС УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ ПАРОВ ИЗОМЕРОВ ХЛОРФТОРБЕНЗОЛА

ДЬ. ВАРШАНИ

(Кафедра физической химии Технического Университета, г. Будапешт, и Центральный химический исследовательский институт Венгерской Академии Наук, г. Будапешт)

Поступило 16. августа 1956 г.

Резюме

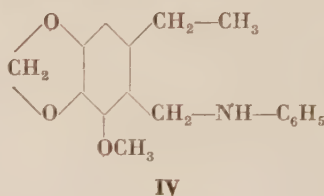
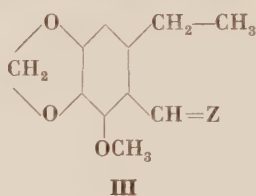
Приводится детальное объяснение ультрафиолетового спектра поглощения изомеров хлорфторбензола. Установлено, что спектры построены большей частью из переходов целиком симметрических колебаний, следовательно преобладают т. н. допустимые полосы. На основании анализа спектров установлено, что данные молекулы — в результате сходства галогенов — ведут себя так, как будто-бы они принадлежали в высший класс симметрии. В результате этого например спектр п-хлорфторбензола обладает точно такой простой структурой, как спектр п-дихлорбензола. Сделана попытка вывести нормальные колебания указанных производных бензола из соответствующих колебаний бензола. Выяснилось, что частоты колебаний бензола в большинстве случаев снижаются под действием заместителя, за исключением отдельных колебаний углеродного скелета, частота которых повышается. Так например частота «дыхательного» колебания у бензола равна 982 см^{-1} , у п-хлорфторбензола — 1090 см^{-1} , а у о-изомера — 1237 см^{-1} . Напротив этому в случае возбуждения частота этого колебания снижается больше всего у о-хлорфторбензола. Частота колебаний, принадлежащих полосам провожающим более сильные полосы, установлена из температурного изменения интенсивности данных полос. Кроме этого установлена зависимость между отношением интенсивности систем допустимых и запрещенных полос, а также между распределением градиентов плотности заряда в кольце.



78, 1713 (1956)] die Herstellung des Kotarnons in ähnlicher Weise.

Die Reaktion des Kotarnons mit Anilin in alkoholischer KOH-Lösung ergab, von den Reaktionsbedingungen abhängig, entweder bei 90° C schmelzende orangegelbe, oder bei 121° C unter Zersetzung schmelzende weiße Kristalle; bei Verwendung von Pyridin statt KOH erhielten wir in jedem Falle die bei 90° C schmelzende Substanz.

Die Analysendaten der bei 90° C schmelzenden orangefarbenen Kristalle stimmen mit den entsprechenden Werten des bisher nicht beschriebenen Kotarnonanils (**IIIb**) überein. Die Verbindung nimmt bei der katalytischen Hydrierung 2 Mol Wasserstoff auf und das Hydrierungsprodukt ist mit dem substituierten Benzylphenylamin (**IV**) identisch, das durch katalytische Reduktion des Anils (**IIIb**) des Dihydrokotarnons (**IIIa**) erhalten wird. Alldies beweist eindeutig, daß die bei 90° C schmelzende Verbindung Kotarnonanil ist.



Z = O (a)

NC₆H₅ (b)

Analyse und chemisches Verhalten der bei 121° C schmelzenden Substanz weisen darauf hin, daß bei ihrer Entstehung der Alkohol nicht nur die Rolle eines Lösungsmittels spielte, sondern an der Reaktion auch selbst teilnahm.

Die durch Analyse festgestellte Bruttoformel: C₁₇H₂₁O₄N stimmt mit der Formel des bisher nicht beschriebenen 1-Äthoxy-2-phenyl-nor-hydrokotarnins (**Id**) gut überein; die katalytische Hydrierung führte, nach Aufnahme eines Mol Wasserstoffes zu einer, bei 94° C schmelzenden Substanz. Die Analysendaten der so erhaltenen Verbindung, wie auch ihres bromwasserstoffsäuren Salzes stimmten vorzüglich mit den berechneten Werten des bisher unbekannten 2-Phenyl-nor-hydrokotarnins bzw. dessen HBr-säuren Salzes überein. Läßt man Anilin mit Kotarnon in Methyl- oder in n-Propylalkohol statt in Äthanol reagieren, so gelangt man zu Verbindungen, welche bei 114–115° C bzw. bei 99–100° C schmelzen; die Analysenwerte stimmen gut mit denen des 1-Methoxy-, bzw. 1-n-Propoxy-2-phenyl-nor-hydrokotarnins überein. Bei der katalytischen Hydrierung entsteht aus ihnen dieselbe, bei 94° C schmelzende Verbindung, die man auch aus der bei 121° C schmelzenden erhält. Wir untersuchten das Verhalten des bekannten [3] 1-Äthoxy-hydrokotarnins (**Ie**) bei der katalytischen Hydrierung. Auch in diesem Falle vollzog sich Hydrogenolyse und es entstand Hydrokotarnin.

Daß die bei 121° C schmelzende Substanz tatsächlich 1-Äthoxy-2-phenyl-nor-hydrokotarnin sei, beweist auch der Umstand, daß aus ihr durch Halogen-

wasserstoffsäuren in Wasser leicht lösliche, quaternäre Ammoniumsalze entstanden, aus welchen mittels KCN das entsprechende Pseudocyanid (**If**), mit überschüssiger NaOH die Pseudobase selbst (**Ib**) erhalten werden konnte. Bei Einwirkung von Äthylalkohol entstand aus der letztgenannten Verbindung wieder die bei 121° C schmelzende Substanz.

Aus der Literatur [4—6] ist bekannt, daß die Äther einzelner Pseudobasen, aus verschiedenen Alkoholen umkristallisiert, ihre Alkoxygruppe mit jenen der als Lösungsmittel verwendeten Alkohole austauschen. Diese Erscheinung konnten wir auch bei den Äthern des N-Phenyl-nor-kotarnins feststellen; die Methyl-, Äthyl- und Propyläther können gegenseitig ineinander überführt werden, wenn man sie mit den entsprechenden Alkoholen kurze Zeit erwärmt. Die durch Umäthern erhaltenen Produkte waren identisch mit den aus Kotarnon und Anilin in Gegenwart verschiedener Alkohole dargestellten.

Das Entstehen des 1-Alkoxy-2-phenyl-nor-hydrokottarnins aus Kotarnon und Anilin in verschiedenen Alkoholen erinnert gewissermaßen an die PICTET—SPENGLERsche Isochinolinsynthese; auch hier nimmt an der Reaktion eine Aldehydgruppe, eine Aminogruppe und — abweichend von der PICTET—SPENGLERschen Synthese — ein elektrophiles C-Atom (das in β -Stellung befindliche C-Atom der Vinylgruppe) — Teil. Unsere weitere Untersuchungen sollen die Entscheidung darüber bringen, ob als Zwischenprodukt die SCHIFFsche Base oder ein Additionsprodukt des Aldehyd-ammoniak Typs bzw. dessen Äther auftritt.

Beschreibung der Versuche

Kotarnon (2-Methoxy-6-vinyl-piperonal, IIa)

a) Zu einer Suspension von 23,7 g (0,1 Mol) Kotarnin in 100 ml Wasser wurde 14 ml = 31,8 g (0,226 Mol) Methyljodid zutropft und das Gemisch 15 Minuten am Wasserbad erwärmt, dann unter weiterer Erwärmung im Laufe von anderthalb Stunden die Lösung von 1,0 g (0,1 Mol) chem. reinem NaOH in 10 ml Wasser zutropft. Beim Abkühlen schied sich 35,3 g (90%), bei 208—210° C schmelzendes rohes Methylkotarninjodmethylat aus, dessen Schmelzpunkt sich durch Umkristallisieren auf 218° C erhöhte, zu Kotarnon jedoch auch ohne Umkristallisieren verarbeitet werden konnte.

3,93 g (0,01 Mol) Methylkotarninjodmethylat wurden mit 20 ml 10%iger NaOH eine Stunde auf 60° C erwärmt. Das beim Abkühlen ausgeschiedene Rohprodukt wurde durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Ausbeute: 1,63 g (79%), bei 72—73° C schmelzendes Kotarnon. Schmp. nach Literaturangaben [2] 78°.

b) Zu einem Gemisch von 142,2 g (0,6 Mol) Kotarnin und 300 ml Wasser wurden in einem 2500 ml fassenden, mit Rührer, Tropftrichter und Thermometer versehenen Rundkolben 150 ml = 200 g (1,58 Mol) Dimethylsulfat unter Rühren zutropft, wobei die Tropfgeschwindigkeit so reguliert wurde, daß die Temperatur der Lösung 25° C nicht überstieg. Die Zugabe des Dimethylsulfates nahm etwa eine Stunde in Anspruch; während dieser Zeit entstand eine klare Lösung, welche mit Eiswasser unter 10° C gekühlt wurde. In etwa einer halben Stunde wurde 220 ml 20%ige Natronlauge (1,3 Mol) und dann bei Zimmertemperatur innerhalb einer Stunde 600 ml 10%ige Natronlauge tropfenweise zugegeben. Die allmählich auf 60° C erwärmte Lösung wurde eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Die auskristallisierte Substanz wurde am folgenden Tage abgesaugt und aus 450 ml Alkohol umkristallisiert. Ausbeute: 99,8 g (81%) Kotarnon. Schmp.: 72—73° C.

Kotarnonanil, IIb

a) Eine Lösung von 4,0 g chem. reinem KOH in 6 ml Wasser wurde mit 75 ml Äthanol vermischt und 10,30 g (0,05 Mol) Kotarnon, 9,0 ml = 9,2 g (0,10 Mol) Anilin und weitere 75 ml Äthanol zugegeben. Das Reaktionsgemisch blieb, unter mehrmaligem Schütteln, 30—36 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Das Kotarnon löste sich in etwa 4 Stunden. Nach weiteren drei Tagen schieden im Eisschrank 8,85 g (63%) einer bei 90° C schmelzenden orangefarbenen kristallinen Substanz aus.

$C_{17}H_{15}O_3N$ (281,30). Ber. C 72,58; H 5,37; N 4,98. Gef. C 72,94; H 5,30; N 5,21%.

b) 1,03 g (0,005 Mol) Kotarnon wurde in 15 ml Äthanol gelöst und 0,3 ml Pyridin sowie 0,90 ml = 0,92 g (0,01 Mol) Anilin zugegeben. In der zum Sieden erhitzten und dann filtrierten Lösung setzte nach einigen Minuten Stehens die Kristallisation ein. Über Nacht im Eisschrank aufbewahrt, wurde die Substanz am nächsten Tage abgesaugt. Ausbeute: 1,2 g (85%) einer bei 89° C schmelzenden Substanz, die aus Methanol umkristallisiert mit der nach a) dargestellten Substanz keine Gefrierpunktsdepression zeigte.

Dihydrokotarnon (2-Methoxy-6-äthyl-piperonal, IIIa)

10,3 g (0,05 Mol) Kotarnon wurden in 40 ml Äthylacetat gelöst und in Gegenwart von Palladiumkohle hydriert; im Laufe von 1—1,5 Stunden nahm die Lösung 1170—1220 ml Wasserstoff auf; danach kam die Wasserstoffaufnahme vollkommen zum Stillstand. Die nach Abdestillieren des Äthylacetates zurückbleibende Substanz wurde aus 40 ml Petroläther umkristallisiert. Ausbeute 9,02 g (87,5%) einer bei 44° C schmelzenden Substanz.

$C_{11}H_{12}O_4$ (208,21). Ber. C 63,45; H 5,87. Gef. C 63,17; H 5,97%.

Ihr 2,4-Dinitrophenylhydrazon schmilzt nach Umkristallisieren aus Xylol bei 237° C.

$C_{17}H_{16}O_7N_4$ (388,33). Ber. C 52,58; H 4,15; N 14,43. Gef. C 52,31; H 4,25; N 14,41%.

Phenyl-(2-methoxy-3,4-methylenedioxy-6-äthyl)-benzylamin-hydrochlorid, IV)

a) Die Lösung von 1,50 g (0,0053 Mol) Kotarnonanil in 30 ml Äthylacetat wurde in Gegenwart von Palladiumkohle hydriert. Wasserstoffaufnahme: 244 ml (0,0108 Mol). Das nach Abdestillieren des Äthylacetates zurückbleibende Öl wurde in 4 ml Butanol gelöst, in die Lösung trockenes Salzsäuregas eingeleitet und bis zum nächsten Morgen aufbewahrt. Nach Abkühlen wurden die Kristalle abgesaugt. Ausbeute: 1,42 g (88,4%) einer 167—170° C unter Zersetzung schmelzenden Substanz.

b) 10,40 g (0,05 Mol) Dihydrokotarnon wurden mit 4,65 ml = 4,74 g (0,051 Mol) Anilin am Wasserbad eine Stunde erwärmt, die entstandene SCHIFFSche Base in 120 ml Äthylacetat gelöst und in Gegenwart von Palladiumkohle hydriert. Die Hydrierung war innerhalb zweier Stunden beendet. Die Wasserstoffaufnahme variierte bei Zimmertemperatur zwischen 1170—1220 ml. Das Reaktionsgemisch wurde wie unter a) aufgearbeitet. Ausbeute: 13,07 g (81,3%) eines bei 171° C unter Zersetzung schmelzenden salzsauren Salzes.

$C_{17}H_{20}O_3NCl$ (321,80). Ber. N 4,35. Gef. N 4,27%.

1-Äthoxy-2-phenyl-nor-hydrokotarnin (2-Phenyl-8-methoxy-1-äthoxy-6,7-methylenedioxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin, Id)

2,06 g (0,01 Mol) Kotarnon und 1,82 ml = 1,86 g (0,02 Mol) Anilin wurden in 30 ml Äthanol gelöst und nach Zugabe von 0,4 ml 50%iger Kalilauge 2 Stunden am Wasserbad zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen setzte Kristallisation ein; nach zweitägigem Stehen im Eisschrank war die Ausbeute 2,30 g (70,3%), eines schwach rosafarbenen, bei 116—118° C schmelzenden Produktes, dessen Schmelzpunkt nach Umkristallisieren aus Alkohol auf 121° C stieg. Die nach dem Umkristallisieren erhaltenen, säulenförmigen Kristalle sind vollkommen farblos. Die Reaktion vollzieht sich nicht nur beim Sieden, sondern auch bei Zimmertemperatur. In diesem Falle beansprucht sie aber etwa einen Monat.

$C_{19}H_{21}O_4N$ (327,37). Ber. C 69,70; H 6,47; N 4,28. Gef. C 70,08; H 6,50; N 4,45%.

1-Methoxy-2-phenyl-nor-hydrokotarnin (2-Phenyl-1,8-dimethoxy-6,7-methylenedioxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin)

Die Verbindung kann in Analogie zu der Äthoxyverbindung aus Kotarnon und Anilin durch Erwärmen in methanolischer Kalilauge (Ausbeute 58%) oder durch 5 Minuten dauerndes Kochen der Äthoxyverbindung in Methanol hergestellt werden. Schmp. 114—115° C.

$C_{18}H_{19}O_4N$ (313,34). Ber. C 69,03; H 6,07. Gef. C 68,91; H 5,79%.

1-n-Propoxy-(2)phenyl-nor-hydrokotarnin (2-Phenyl-8-methoxy-1-n-propoxy-6,7-methylenedioxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin)

Man kann die Substanz durch Kochen von Kotarnon und Anilin in n-propylalkoholischer Kalilauge (Ausbeute 82%) oder durch 5 Minuten langes Kochen der Äthoxyverbindung in n-Propylalkohol herstellen. (Ausbeute 88%). Schmp.: 99—100° C.

$C_{20}H_{23}O_4N$ (341,40). Ber. C 70,36; H 6,79. Gef. C 70,19; H 6,56%.

N-Phenyl-nor-hydrokotarnin (2-Phenyl-8-methoxy-6,7-methylenedioxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin Ic)

Eine Lösung von 1,50 g (0,0046 Mol) 1-Äthoxy-2-phenyl-nor-hydrokotarnin in 30 ml Äthylacetat wurde in Gegenwart von Palladiumkohle katalytisch hydriert. Es wurden auf Normalvolumen umgerechnet 108 ml (0,0048 Mol) Wasserstoff aufgenommen. Da das Produkt sehr leicht kristallisiert, mußte es vor dem Abfiltrieren vom Katalysator erwärmt werden. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels blieb 1,32 g (100%) eines rasch kristallisierenden Öles zurück, welches nach Umkristallisieren aus Alkohol bei 94° C schmilzt. Dieselbe Verbindung entsteht bei der katalytischen Hydrierung des 1-Methoxy- und des 1-n-Propoxy-2-phenyl-nor-hydrokotarnins.

$C_{17}H_{17}O_3N$ (283,32). Ber. C 72,06; H 6,05. Gef. C 71,83; H 5,95%.

Das bromwasserstoffsäure Salz schmilzt bei 205° C.

$C_{17}H_{18}O_3NBr$ (364,29). Ber. N 3,85; Br 21,94. Gefunden N 3,92; Br 22,24%.

1-Äthoxyhydrokotarnin, unter den gleichen Bedingungen katalytisch hydriert ergab Hydrokotarnin, welches in Form seines salzsauren Salzes identifiziert wurde.

N-Phenyl-nor-kotarninbromid (2-Phenyl-8-methoxy-6,7-methylenedioxy-3,4-dihydroisochinolin-niumbromid)

1,00 g (0,003 Mol) 1-Äthoxy-2-phenyl-nor-hydrokotarnin wurde in 14 ml siedendem Äthanol gelöst und zu der filtrierten Lösung 1 ml 48%ige (0,007 Mol) Bromwasserstoffsäure zugegeben. Nach Eindampfen im Vakuum kristallisierte das Bromid. Die Verunreinigungen konnten durch Verreiben in der Kälte mit 6 ml trockenem Aceton entfernt werden. Ausbeute: 0,96 g (87%) einer bei 178—180° C unter Zersetzung schmelzenden Substanz.

$C_{17}H_{16}O_3NBr$ (362,23). Ber. C 56,36; H 4,45; N 3,87. Gef. C 56,30; H 4,36; N 3,93%.

N-Phenyl-nor-kotarnin-pseudocyanid (2-Phenyl-8-methoxy-6,7-methylenedioxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin-carbonsäure-(1)-nitril, If)

In die Lösung von 1 g (0,0031 Mol) 1-Äthoxy-2-phenyl-nor-hydrokotarnin in 10 ml abs. Äthylacetat wurde trockenes Salzsäuregas geleitet; es erfolgte Ausscheidung eines gelben klebrigen Niederschlages. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Verreiben des Rückstandes mit Aceton entstand ein gut filtrierbares kristallines Produkt. Ausbeute: 0,75 g (73%). Aus dem so erhaltenen rohen Chlorid wurde 0,514 g (0,0016 Mol) in 3 ml Wasser gelöst und die Lösung von 0,28 g (0,0042 Mol) KCN in 1 ml Wasser zugegeben. Es schied sofort eine klebrige Substanz aus, welche nach kurzem Stehen in Pulverform zerfiel. Ausbeute: 0,48 g (96%), einer, nach Umkristallisieren aus Alkohol bei 115—116° C schmelzenden Substanz.

$C_{18}H_{16}O_3N_2$ (308,33). Ber. C 70,11; H 5,23; N 9,09. Gef. C 70,02; H 5,23; N 8,82%.

**N-Phenyl-nor-kotarnin (2-Phenyl-1-oxy-8-methoxy-6,7-methylenedioxy-1,2,3,4-tetrahydro-
isochinolin, Ib)**

Die Lösung von 0,422 g (0,0012 Mol) N-Phenyl-nor-kotarninbromid in 12 ml Wasser wurde unter Eiskühlung mit 1 ml 10%iger Natronlauge versetzt. Es schied sich ein cremefarbenes kristallines Pulver ab. Ausbeute: 0,308 g (88%) einer bei 97° C erweichenden, bei 118—120° C unter Zersetzung schmelzenden Substanz.

$C_{17}H_{17}O_4N$ (299,32). Ber. C 68,21; H 5,73. Gef. C 67,93; H 5,40%.

Die so erhaltene Pseudobase geht, nach 10 Minuten langem Kochen mit Äthanol in das bei 121° C schmelzende 1-Äthoxy-2-phenyl-nor-hydrokotarnin über.

Wir danken Chemikerin Fräulein I. BATTÁ und Dipl. Ing. Frau P. SIMON für die Ausführung der Mikroanalysen, Laboranten GY. VADÁSZ für seine wertvolle Hilfe bei der Ausführung der Versuche, schließlich der chemischen Fabrik Alkaloida für das uns zur Verfügung gestellte Rohmaterial.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Einwirkung von Anilin auf Kotarnon in Gegenwart von alkoholischer Lauge gelang es Verfassern — je nach den Versuchsbedingungen — zwei verschiedene Reaktionsprodukte zu isolieren: die bei 90° C schmelzende Verbindung erwies sich als Kotarnonanil, diejenige vom Schmp. 121° C als 1-Äthoxy-2-phenyl-nor-hydrokotarnin. Bei der Ausführung der Reaktion in Methylalkohol oder n-Propylalkohol, anstatt in Äthylalkohol, entsteht die entsprechende 1-Methoxy- bzw. 1-n-Propoxyverbindung. Diese Verbindungen können durch Umkristallisieren aus dem betreffenden Alkohol gegenseitig ineinander umgewandelt werden. Bei der katalytischen Hydrierung gehen sie in N-Phenyl-nor-hydrokotarnin über; bei der Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren liefern sie quaternäre Ammoniumsalze, aus denen mittels KCN das Pseudocyanid des N-Phenyl-nor-kotarnins, mittels NaOH die Pseudobase selbst herstellbar ist.

Verfasser vergleichen die obige Entstehung der 1-Alkoxy-2-phenyl-nor-hydrokotarnine mit der PICTET—SPENGLER'schen Isochinolinsynthese.

LITERATUR

1. D. BEKE, K. HARSÁNYI, Frau I. MARTOS, G. PONGOR, Cs. SZÁNTAY: *Vegyipari Kutató-intézetek Közleményei*, **4**, 28 (1954).
2. W. ROSER: *Ann.* **249**, 159 (1888).
3. M. FREUND und P. BAMBERG: *Ber.* **35**, 1753 (1902).
4. J. GADAMER: *Arch. Pharm.* **243**, 12 (1905).
5. H. DECKER: *Ber.* **33**, 1715 (1900).
6. A. KAUFMANN und P. STRÜBIN: *Ber.* **44**, 680 (1911).

A NEW ISOQUINOLINE RING CLOSURE REACTION, I.

D. BEKE, K. HARSÁNYI and D. KORBONITS

(*Institute of Organic Chemistry, Technical University, Budapest*)

Received August 27, 1956

Summary

By reacting cotarnone with aniline in the presence of ethanolic alkali, two different products of reaction could be isolated, depending on experimental conditions. The compound melting at 90° proved to be cotarnone anil, whereas that melting at 121° was found to be 1-ethoxy-2-phenyl-nor-hydrocotarnine. When the reaction is carried out in methanol or n-propylalcohol instead of ethanol, the 1-methoxy- and the 1-n-propoxy-derivative, respectively, are obtained. These compounds may reversibly be converted into one another by recrystallizing from the corresponding alcohol. By catalytic hydrogenation all of them are converted into N-phenyl-nor-hydrocotarnine. Treatment with halogen hydrogen acids afforded quaternary

ammonium salts which, on reacting with potassium cyanide gave N-phenyl-nor-cotarnine pseudo-cyanide, and with sodium hydroxide the pseudobasis itself.

The authors compare the evolved production of 1-alkoxy-2-phenyl-nor-hydrocotarnines with the PICTET—SPENGLER synthesis of isoquinoline.

НОВАЯ РЕАКЦИЯ ЗАМЫКАНИЯ ИЗОХИНОЛИНОВОГО КОЛЬЦА I.

Д. БЕКЕ, К. ХАРШАНИ и Д. КОРБОНИЧ

(Институт органической химии Технического Университета, г. Будапешт.)

Поступило 27. августа 1956 г.

Резюме

При взаимодействии котарнина и анилина в присутствии щелочи, в зависимости от экспериментальных условий, авторам удалось выделить два различные реакционные продукты. Соединение, температура, плавления которого равна 90°, оказалось котарнонанилом, а вещество с температурой плавления равной 121°C явилось 1-этокси-2-фенилнор-гидрокотарнином. При проведении реакции вместо этилового спирта в метиловом или н-пропиловом спиртах, образуется 1-метоксн-, или 1-н-пропокси-соединение. Эти соединения обратимо превратимы друг в друга путем перекристаллизации из соответствующего спирта. Каталитическим гидрированием все эти соединения превратимы в N-фенилнор-гидрокотарнин. Под действием галогенводородных кислот дают четвертичные аммониевые соли из которых цианидом калия можно получить псевдоцианид N-фенилнор-котарнина, а помощью гидрата окиси натрия получается само псевдо-основание.

Получение вышеприведенным способом 1-алкокси-2-фенилнор-гидрокотарнинов авторы сопоставляют с синтезом изохинолина по Пикте-Спенглер.

Dr. Dénes BEKE
Kálmán HARSÁNYI
Dezső KORBONITS

Budapest XI., Gellért tér 4.



STUDIEN AUF DEM GEBIETE DER NITRIERUNG MIT MISCHSÄURE, I.

NITROSTÄRKE. DAUER DER NITRIERUNG. DEGRADATION

A. KUNZ und I. TÓTH

(Institut für Industrielle Organische Chemie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 20. September 1956*

Die handelsübliche sogenannte prima Weizenstärke in Pulverform getrocknet bzw. mit einigen Prozenten Wassergehalt kann laut dem ungarischen Patentverfahren [1] ohne besondere Vorbehandlung in kontinuierlichem Betriebe mit Mischsäure nitriert werden. Dieses Verfahren hält solche Darstellungsverhältnisse vor Augen, welche neben rascher Nitrierung ein Produkt von der erwünschten Qualität und mit guter Ausbeute liefern.

Die Nitrierung ist ein ziemlich komplizierter Reaktionsverlauf, weil nicht nur Esterifizierung, sondern auch Schwellung, eventuell Lösung, Diffusion, Knotenbildung, Degradation, Oxydation usw. nebeneinander bzw. nacheinander auftreten oder auftreten können. Die Hauptreaktion, d. h. Veresterung mit Salpetersäure wird also durch die unerwünschten Nebenerscheinungen und Nebenreaktionen stark gestört und beeinflusst.

Diesem Umstande ist die Tatsache zuzuschreiben, daß die Reaktionsdauer bzw. die Reaktionsgeschwindigkeit der Veresterung der Stärke mit Mischsäure bisher nicht genau bestimmt bzw. diesbezüglich nur wenig Angaben in der Literatur angegeben wurden.

Infolgedessen schien es uns lohnend, die Veresterung der Stärke mit Salpetersäure unter Ausschluß der störenden Nebenerscheinungen zu studieren. Diese Bedingung konnten wir durch Einhalten der unten geschilderten Versuchsbedingungen erfüllen.

Die Veresterung der Stärke mit Salpetersäure ist ein exothermer Reaktionsvorgang. Diese Tatsache munterte uns dazu auf, den Verlauf der Veresterung in der Zeit auf kalorimetrischem Wege zu verfolgen.

Es schien erwünscht solche einfache Einrichtungen zu wählen, mit deren Hilfe, unter willkürlich gewählten Versuchsbedingungen, dem Ziele entsprechend pünktlich, jedoch rasch gearbeitet werden kann und so binnen kurzer Zeit viele Versuche durchführbar sind.

* Vorgelegt von Z. Csűrös am 24. Mai 1957.

Beschreibung der Versuche

Bei unseren Versuchen wurden zweierlei Einrichtungen angewendet. Die Hauptbestandteile sind Thermosflaschen (DEWAR-Gefäße) mit 300 ml. bzw. 100 ml. Nutzinhalt. Die Maße der Thermosflaschen sind : Innendurchmesser 5,9 bzw. 7,6 cm, Tiefe 10,6, bzw. 15,8 cm, bezüglich 100 bzw. 300 ml Nutzinhalt. Die Thermosflaschen befanden sich in aus Kupfer gefertigten und mit Filz isolierten Duplikatoren. Die Maße der Duplikatoren sind im Falle 100 ml. Nutzinhalt : Innendurchmesser 11 cm., Höhe 17,5 cm. : im Falle 300 ml. Nutzinhalt : Innendurchmesser 11 cm., Höhe 35 cm. Abb. 1. veranschaulicht die schematische Darstellung der Einrichtung mit 100 ml Nutzinhalt.

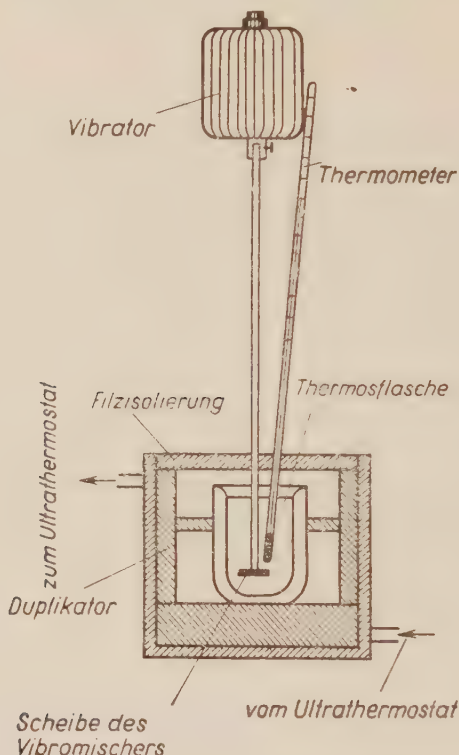


Abb. 1. Schematische Darstellung der Nitrereinrichtung

Die Thermosflasche mit 300 ml Nutzinhalt besitzt einen Glasdeckel mit vier Öffnungen. Die Thermosflasche mit 100 ml Nutzinhalt wird mit einem paraffinierten Korkverschluß, der mit drei Glasrohreinsetzen versehen ist, abgeschlossen. Über dem Glasdeckel bzw. Korkverschluß ist eine entsprechende Filzisolierung angebracht.

Das Mischen geschah mit einem Vibrator. Der schweizer Vibrator hat folgende Daten : A. G. Chemie-Apparatebau, Zürich, 220 Volt, 50 Per., Type El, 40 Watt.

Die Maße des Mischers im 300 ml. Apparat sind : am Glasstabe angebrachte Glasscheibe mit 4,5 cm Durchmesser, 0,5 cm Dicke, mit 5 nach oben sich verjüngenden konischen Löchern versehen, 1,3/0,5 cm Lochdurchmesser : Die Maße des Mischers im 100 ml Apparat sind : am Glasstabe angebrachte Glasscheibe mit 3 cm Durchmesser, 0,4 cm Dicke, mit 5 nach oben sich verjüngenden konischen Löchern versehen, 1/0,36 cm Lochdurchmesser.

Im 300 ml Apparat befindet sich im Reaktionsraume, durch die Öffnung des Deckels eintretend, im Glasrohr, ein elektrischer Kalorifer. Dieser besteht aus einer Metallspirale, die in einem möglichst dünnwandigen lyraförmigen Glasrohre untergebracht wird. Der elektrische

Strom wird durch die anschließenden Kupferdrähte zugeführt. Paraffinöl im Glasrohr sorgt für eine gute Wärmeübertragung. Die elektrische Energie wird durch einen Watt-Zähler dosiert. Im 100 ml Apparat ist wegen Raummangels kein elektrischer Kalorifer untergebracht.

In beiden Einrichtungen wurde die Temperatur mittels einem, mit $0,1^{\circ}\text{C}$ Einteilung versehenem Quecksilberthermometer gemessen. Das Thermometer reicht durch die Öffnung des Deckels bzw. Korkverschlusses in den Reaktionsraum. Am Quecksilberthermometer entsprachen 10°C Einteilung einer Länge von 4,12 cm.

Zu den Versuchen wurde die handelsübliche pulverförmige prima Weizenstärke gebraucht. Diese wurde bei niedriger Temperatur (etwa 60°C) im Vakuum zwei Stunden hindurch getrocknet, nachher in Porzellankugelmühle eine halbe Stunde lang gepulvert und endlich durch ein Hunderter-Dynsieb gesiebt. Die Versuche wurden mit, auf diese Art vorbereiteter, in gut schließender Pulverflasche aufbewahrter, größerer Menge einheitlicher Stärke durchgeführt. Die vorbereitete Stärke hatte 4,5% Wassergehalt und 0,36% Aschegehalt, auf Trockensubstanz bezogen.

Die Mischsäuren wurden aus technischen Säuren, u. zw. aus 98%iger rauchender Salpetersäure und 96%iger konz. Schwefelsäure dargestellt. Die wasserfreien bzw. wasserarmen Mischsäuren wurden mit Hilfe von 20%igem Oleum hergestellt.

Beschreibung der Arbeitsmethode

Wir unternahmen eine große Anzahl von Versuchen in der 100 ml Einrichtung unter den nachstehenden, willkürlich gewählten Versuchsbedingungen.

Die Anfangstemperatur der Nitrierung wurde auf 0°C festgesetzt. Dementsprechend wurden 100 ml Mischsäure von einer Temperatur etwas unter 0°C in der Thermosflasche untergebracht. Die zu nitrierende etwa 1 g Stärke wurde, in 5 ml Tetrachlorkohlenstoff suspendiert, in einer im Eiswasser auf 0°C gekühlten kleinen Epruvette bereitgestellt. Hiernach wurde der Vibrator, dessen Rührscheibe sich vom Boden der Thermosflasche in ein Drittel Höhe der Mischsäure befand, in Gang gebracht.

Die Intensität des Mischens wurde durch Einstellung der Amplitude des Vibrators derart geregelt, daß neben sicherem und raschem Mischen der Eintritt überflüssiger Energie bzw. übermäßige Temperaturerhöhung vermieden werden konnte. Der gleichmäßige Gang des richtig eingestellten Vibrators ist an den gleichwertigen Tangenten der Temperaturkurve im Vor- und Nachversuche zu erkennen. In der 100 ml Einrichtung rief der richtig eingestellte Vibrator pro Minute etwa $0,08^{\circ}\text{C}$ Temperaturerhöhung hervor.

Die Einrichtung mit dem Ultrathermostat auf der erwünschten Nitriertemperatur haltend, wurde die, infolge des Mischens entstandene Temperaturerhöhung in Abhängigkeit der Zeit mit Hilfe einer Stopperuhr aufgezeichnet.

Die zu nitrierende, in Tetrachlorkohlenstoff suspendierte Stärke wurde durch die Öffnung des Korkverschlusses in dem Moment eingefüllt, als die Temperatur der Mischsäure 0° eben erreichte. Hiernach wurde die Temperaturerhöhung in Abhängigkeit von der Zeit solange beobachtet, bis dieselbe einen stationären Zustand erreichte. Die Temperaturkurve wurde auf Grund der abgelesenen Daten auf Millimeterpapier dargestellt und sodann die Reaktionszeit und die, durch die Reaktion bzw. Reaktionen bewirkte, Temperaturerhöhung ausgewertet.

Bei der Auswertung der Reaktionsdauer wurde die Zeit der Dosierung, der Vermischung und der Verzögerung des Thermometers in Rechnung gezogen. Diese Zeit wurde von der Gesamtdauer der Bestimmung in Abzug gebracht und auf diese Weise die Reaktionsdauer ermittelt. Die Verzögerung der Einrichtung kann durch die Wärmetönung der Hydratation bestimmt werden. Die Hydratation kann nämlich als Momentanreaktion aufgefaßt und infolgedessen die hier gemessene Zeit als die Verzögerungszeit der Einrichtung betrachtet werden.

Es wurden eine große Anzahl Nitrierversuche bei 0° Anfangstemperatur mit den praktisch in Betracht kommenden Mischsäuren verschiedener Zusammensetzung durchgeführt. Die Reaktionszeiten, im Mischsäure-Dreieckdiagramm dargestellt, zeigen eine leicht erkennbare Regelmäßigkeit. Die Gebiete der glei-

chen Reaktionszeiten werden annähernd durch parallele Kurven begrenzt. Dies veranschaulicht Abb. 2.

Die Reaktionszeit verringert sich im allgemeinen mit der Erhöhung des Prozentsatzes an Salpetersäure in der Mischsäure, außerdem beeinflusst auch der Wassergehalt der Mischsäure die Reaktionszeit. Bei gleichem Salpetersäuregehalt nitriert die wasserfreie Säure langsamer als die wachsend wasserhaltigen Mischsäuren. Bis zu einem optimalen Wassergehalt verringert sich und von da an wächst wiederum die Nitrierzeit mit wachsendem Wassergehalte.

Dieses regelmäßige Bild der Nitrierzeiten erinnert auffallend an die sehr ähnliche Regelmäßigkeit der Salpetersäure-Aktiyitätskurven [3]. Wenn wir

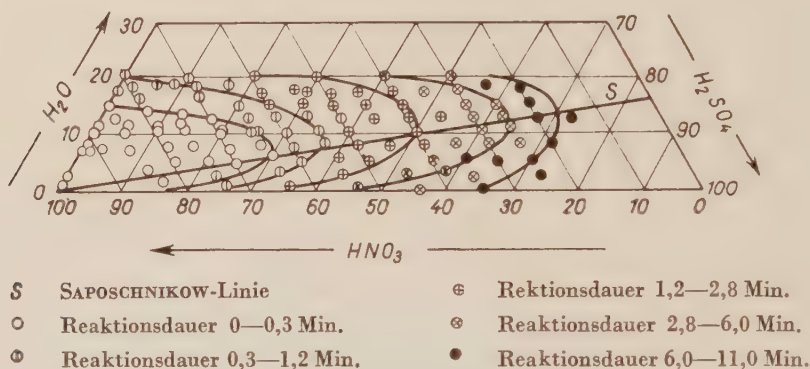


Abb. 2. Kurven gleicher Reaktionszeiten

nämlich die gleichwertigen Salpetersäure-Aktivitätskurven im Mischsäure-Dreiecksdiagramm darstellen und vergleichen, so finden wir, daß die Reaktionsgeschwindigkeit und Salpetersäure-Aktivität annähernd zusammenhängende bzw. gleichsinnige Erscheinungen sind. Beachtenswert ist jedoch der Umstand, daß die durch uns bestimmten Reaktionszeitkurven etwas höher über der SAPOSCHNIKOV-Linie liegen, als die entsprechenden Salpetersäure-Aktivitätskurven. Weiterhin halten wir es für möglich, daß die im Falle der wasserfreien bzw. wasserarmen Mischsäuren auftretende längere Reaktionszeit gegebenenfalls auch mit der Denitrierfähigkeit der in der Mischsäure befindlichen Schwefelsäure im Zusammenhang steht. Um diese Frage zu klären, planen wir weitere Untersuchungen, deren Ergebnisse später mitgeteilt werden.

Die Ergebnisse der Versuche weiter analysierend sehen wir, daß die Reaktionszeit unter den angegebenen Versuchsbedingungen auf einem ziemlich ansehnlichen Gebiete im Dreiecksdiagramm mit der durch uns gebrauchten Einrichtung praktisch nicht mehr bestimmt werden kann. Auf diesem Gebiete ist die Nitrierung also eine Momentanreaktion.

Dieses Ergebnis kann als neuartig betrachtet werden und daß es erreicht wurde, ist wohl den günstigen Versuchsbedingungen zuzuschreiben. Die weit-

gehende Dispersion der Stärke, welche teilweise durch sorgfältiges Pulverisieren und Sieben, teilweise durch Suspendieren in Tetrachlorkohlenstoff gesichert werden konnte, haben die Nitrierung ohne störende Nebenerscheinungen ermöglicht. Der Tetrachlorkohlenstoff spielt während der Nitrierung bloß eine physikalische Rolle. Anstatt Tetrachlorkohlenstoff kann auch säurefester Sand oder Glaspulver in entsprechender Korngröße zur Sicherung der Dispersion und raschen Verteilung der Stärke gebraucht werden. Ob nun bei den Versuchen Tetrachlorkohlenstoff, Sand, oder Glaspulver gebraucht wurde, die gemessenen Reaktionszeiten waren, unter sonst gleichen Versuchsbedingungen, innerhalb der Versuchsfehlergrenzen, immer dieselben.

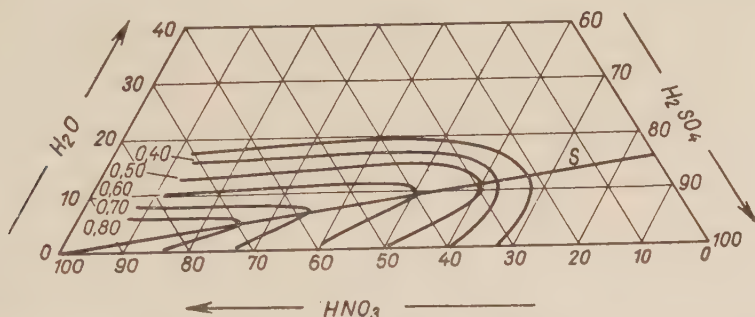


Abb. 3. Salpetersäure-Aktivitätskurven in dem Mischsäure-Dreieckdiagramm, nach MILES [3]
S: SAPOSCHNIKOW-Linie

Kurven 0,40, 0,50, 0,60, 0,70 und 0,80: Salpetersäure-Aktivitätswerte, Druckverhältnis der Salpetersäuretension in der Mischsäure zu der Tension der reinen Salpetersäure bei 0°

In vielen Fällen wurde das nitrierte Produkt nach der Nitrierung abgetrennt und dessen Menge und Stickstoffgehalt bestimmt. Der Umstand, daß die Einrichtung rasch zerlegt werden konnte, ermöglichte die Trennung des Produktes unmittelbar nach Nitrierung. In solchen Fällen wurde jedesmal gleicherweise das Reaktionsgemisch, in dünnem Strahle und unter starkem Rühren, auf 300 g, aus destilliertem Wasser dargestelltes Eis und 600 ml Wasser gegossen. Das ausfallende Produkt wurde am Glasfilter mit destilliertem Wasser säurefrei gewaschen, unter verdünntem Ammoniakwasser (0,5%) im Mörtel zerrieben und wiederum am Glasfilter mit destilliertem Wasser gewaschen. Das auf diese Art gewonnene Produkt kann ohne merkliche Zersetzung bei niedriger Temperatur (40–50° C) bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und nachher im Kühlschrank auf die Dauer ohne Gefahr aufbewahrt werden.

Aus der Temperaturkurve, als Funktion der Zeit, kann nicht nur die Reaktionszeit, sondern auch die Temperaturerhöhung bestimmt werden. Grundsätzlich kann aus der Größe der Temperaturerhöhung auch die Reaktionswärme berechnet werden. Hierzu ist die Kenntnis des Wasserwertes der Einrichtung, der spezifischen Wärme des Reaktionsgemisches, der Hydrationswärme, welche infolge des Reaktionswassers entsteht, weiters der Lösungswärme des Tetra-

Tabelle I

Versuchsnummer	Menge der nitrierten Stärke, g	Mischsäure etwa 172 g Zusammensetzung %			Erhaltene Nitrostärke		Temperaturerhöhung Jt C°	Spezifische Wärme des Reaktionsgemisches	Gesamt-Reaktionswärme, Cal/g	Hydrationswärme Cal/g	Differenz zwischen Gesamt-Reaktionswärme und Hydrationswärme	Reaktionsdauer sek.
		HNO ₃	H ₂ SO ₄	H ₂ O	Menge, g	N. Gehalt %						
1	0,93	34,54	65,66	—0,20	1,40	10,05	1,32	0,575	171,44	79,12	92,32	8,0
2	0,93	44,43	55,57	0,0	1,57	12,77	1,36	0,384	179,54	105,4	74,14	5,0
3	0,93	54,30	45,50	0,2	1,66	12,82	1,35	0,396	180,5	103,9	76,6	3,0
4	0,93	64,17	35,36	0,47	1,60	12,89	1,30	0,4067	167,4	99,9	67,5	1,5
5	0,93	74,02	25,41	0,57	1,60	12,89	1,36	0,419	187,0	99,6	87,4	0,5
6	0,93	83,88	15,18	0,94	1,61	12,80	0,74	0,44	101,6	98,34	3,26	0,0
7	0,93	98,65	0,0	1,35	1,66	12,19	0,33	0,471	43,91	96,98	53,07	0,0
8	0,93	25,0	72,5	2,5	1,42	11,80	1,90	0,384	234,61	97,91	136,70	7,5
9	0,93	35,0	62,5	2,5	1,45	11,88	1,66	0,396	222,9	96,20	126,7	6,0
10	0,93	45,0	52,5	2,5	1,50	12,44	1,63	0,41	222,9	98,55	124,35	2,5
11	0,93	55,0	42,5	2,5	1,45	12,79	1,62	0,425	225,4	98,5	126,9	1,5
12	0,93	65,0	32,5	2,5	1,85	12,88	1,23	0,438	173,9	96,2	77,0	1,0
13	0,93	75,0	22,5	2,5	1,34	12,74	0,90	0,453	127,1	90,1	37,0	0,5
14	0,93	85,0	12,5	2,5	1,39	12,77	0,80	0,465	113,95	87,56	26,39	0,0
15	0,93	97,5	0,0	2,5	1,40	12,99	0,33	0,472	43,92	85,4	42,48	0,0
16	0,93	25,0	7,0	5,0	1,30	11,15	1,47	0,412	200,8	85,7	115,1	9,5
17	0,93	34,5	60,70	4,71	1,47	12,12	1,32	0,412	182,1	92,1	90	8,3
18	0,93	39,26	55,88	4,86	1,42	12,63	1,32	0,427	183,4	91,6	91,8	4,7
19	0,93	54,23	40,47	5,30	1,51	12,40	1,34	0,443	189,7	90,69	90,01	2,5
20	0,93	64,51	29,87	5,62	1,66	12,95	1,15	0,454	163,9	94,24	69,66	0,1
21	0,93	73,86	20,23	5,91	1,67	12,68	0,91	0,464	130,06	86,0	44,06	0,0
22	0,93	93,51	0,0	6,49	1,66	12,71	0,32	0,48	42,7	82,15	39,45	0,0
23	0,93	25,0	67,5	7,5	1,40	11,15	1,61	0,422	223,4	81,9	141,5	5,5
24	0,93	35,0	57,5	7,5	1,30	12,95	1,66	0,434	237,0	94,77	142,23	3,5
25	0,93	45,0	47,5	7,5	1,50	13,00	1,59	0,445	226,9	91,8	135,1	1,5
26	0,93	55,0	37,5	7,5	1,55	13,10	1,46	0,459	201,9	88,0	113,9	0,5
27	0,93	65,0	27,5	7,5	1,57	12,96	1,39	0,4705	203,9	82,37	120,63	0,0
28	0,93	75,0	17,5	7,5	1,57	12,43	0,99	0,481	144,9	72,68	72,22	0,0
29	0,93	85,0	7,5	7,5	1,52	—	0,78	0,495	114,9	—	—	0,0
30	0,93	92,5	0,0	7,5	1,49	12,10	0,20	0,498	29,2	66,66	37,46	0,0
31	0,93	25,0	65,0	10,0	1,35	12,14	1,41	0,439	197,7	104,7	93,0	5,0
32	0,93	30,0	60,0	10,0	1,45	13,10	1,44	0,44	203,5	119,3	84,2	4,0
33	0,93	40,0	50,0	10,0	1,50	12,81	1,44	0,451	206,6	109,5	97,1	2,0
34	0,93	51,97	38,55	9,48	1,66	12,92	1,36	0,465	197,6	107,2	90,40	1,5
35	0,93	56,67	33,60	0,73	1,63	12,78	1,21	0,47	178,9	104,3	74,6	1,0
36	0,93	61,10	28,9	10,0	1,68	12,90	1,20	0,475	177,4	103,2	74,2	0,5
37	0,93	65,41	24,26	10,33	1,61	12,39	1,29	0,478	190,2	97,96	92,24	0,5
38	0,93	69,76	19,59	10,65	1,66	12,33	1,08	0,48	158,1	97,64	60,46	0,0
39	0,93	75,23	14,0	10,77	1,62	12,50	0,86	0,49	126,0	90	36,6	0,0
40	0,93	79,66	9,33	11,01	1,60	12,30	0,76	0,496	111,9	88,5	23,4	0,0
41	0,93	84,08	4,66	11,26	1,63	12,40	0,66	0,501	96,6	94,64	1,96	0,0
42	0,93	88,56	0,0	11,44	1,60	11,39	0,42	0,506	57,6	72,2	15,6	0,0
43	0,93	30,0	55,0	15,0	1,50	12,30	1,52	0,457	219,7	94,5	125,2	3,5
44	0,93	35,0	50,0	15,0	1,37	11,84	1,41	0,466	205,4	99,0	106,4	2,8
45	0,93	45,0	40,0	15,0	1,56	11,66	1,23	0,488	182,4	89,4	93,0	2,6
46	0,92	55,0	30,0	15,0	1,49	11,52	1,18	0,5	177,9	86,0	91,9	1,2
47	0,93	65,0	20,0	15,0	1,45	10,50	0,90	0,5175	137,1	70,0	67,1	1,0
48	0,93	40,0	40,0	20,0	1,25	8,74	1,02	0,5075	171,7	44,11	127,29	4,0

Bemerkung: Wasserwert der Einrichtung: 70 cal.

chlorkohlenstoffes und endlich der Adsorptionswärme, welche zwischen Nitrostärke und Salpetersäure entsteht, nötig. Falls angenommen werden darf, daß die, infolge des Molekülabbau und der Oxydation auftretende Wärmetönung vernachlässigt werden kann, so ist die Reaktionswärme unter Beachtung sämtlicher auf dem Versuchswege erhaltenen Faktoren berechenbar.

Die Daten der Tabelle I dienen bloß zur Orientierung, sind aber unserer Meinung nach zur Berechnung der Reaktionswärme der Veresterung um so weniger geeignet, da wir die Lösungswärme des Tetrachlorkohlenstoffes und die Adsorptionswärme der Salpetersäure nicht regelmäßig bestimmten, und diese Daten in der Tabelle auch nicht erscheinen.

Um die Reaktionswärme der Veresterung genau zu bestimmen, planen wir weitere Versuche, deren Ergebnisse später mitgeteilt werden.

Aus den Daten ist jedenfalls bereits so viel ersichtlich, daß die Veresterung eine verhältnismäßig wenig Wärme entwickelnde Reaktion darstellt. Wird mit reiner Salpetersäure nitriert, so ist die globale Reaktionswärme negativ. Dies ist die Folge der ziemlich ansehnlichen endothermen Lösungswärme des Tetrachlorkohlenstoffes in Salpetersäure.

Weiterhin hielten wir es für notwendig, die Reaktionsdauer auch als Funktion der Temperatur zu untersuchen. Dementsprechend wählten wir zwei Mischsäuren, von denen die eine im 100 ml Apparat unter den bekannten Versuchsbedingungen bei 0° Anfangstemperatur etwa 3 Minuten, die andere etwa 7 Minuten lang nitriert wurde. Tabelle II und Abb. 4 veranschaulichen die Ergebnisse der Versuche. Die Kurve der Reaktionsdauer als Funktion der Temperatur kann bei beiden Mischsäuren als Gerade angenommen werden. Die mit II. bezeichnete Mischsäure ist eine schon bei Zimmertemperatur zur »rapiden« Nitrierung geeignete Säure. Hieraus ist zu ersehen, daß bei Zimmertemperatur ein ansehnliches Gebiet des Dreieckdiagrammes in das Gebiet des »rapiden« Nitrierens gehört.

Der Umstand, daß es gelungen ist den Verlauf der Nitrierung scharf von den störenden Nebenerscheinungen zu trennen, ermöglicht auch den Molekülabbau ungestört zu verfolgen. Wir wählten eine, unserem Ziele entsprechende Mischsäure; nitrierten bei verschiedenen Temperaturen und bestimmten nach verschiedenen Nitrierzeiten die Viskositäten der präparierten Produkte.

Werden die erhaltenen Resultate im Koordinatensystem u. zw. auf der Abszisse die Nitrierzeiten in Minuten, auf der Ordinate die spezifischen Viskositäten in cp.-en dargestellt, so erhält man Kurven, die auf kurzer Strecke als Gerade betrachtet werden können und, über Nullzeit verlängert, sich in einem Punkte schneiden. Wird dieser Treffpunkt auf die Ordinate projiziert, so erhält man einen maximalen Viskositätswert, welcher wahrscheinlich dem, dem originalen Stärkemolekül entsprechenden Derivate zukommt.

Um diese Annahme zu beweisen, wurde die Stärke bei 0° mit aus wasserfreier Phosphorsäure, Phosphorpentoxyd und Salpetersäure bestehender Misch-

Tabelle II

Versuchsnummer	Mischsäure, Zusammensetzung %			Zeichen der Mischsäure	Reaktions-	
	HNO ₃	H ₂ SO ₄	H ₂ O		Temperatur C°	Zeit Minuten
1					-13	7,5
2					-6	5
3					+0,6	3,5
4	35	57,5	7,5	I	+6,0	1
5					+14,0	0
6					+22,0	0
7					-4,6	11
8					+0,9	7
9	33,44	60,75	5,81	II	+5,0	5,5
10					+9,5	1,8
11					+15,7	0,8

Tabelle III

Versuchsnummer	Nitriersäure, Zusammensetzung %			Nitrier-		Viskosität des erhaltenen Produktes η_{sp}^*
	HNO ₃	H ₂ SO ₄	H ₂ O	Temperatur °C	Zeitdauer Minute	
1	65	27,5	7,5	0	2	0,266
2	65	27,5	7,5	0	61	0,240
3	65	27,5	7,5	0	76	0,220
4	65	27,5	7,5	0	91	0,215
5	65	27,5	7,5	2	2	0,260
6	65	27,5	7,5	15	21	0,245
7	65	27,5	7,5	15	42	0,235
8	65	27,5	7,5	15	61	0,205
9	65	27,5	7,5	15	91	0,180
10	65	27,5	7,5	30	2	0,225
11	65	27,5	7,5	30	31	0,170
12	65	27,5	7,5	30	61	0,120
13	65	27,5	7,5	30	121	0,086
14	65	27,5	7,5	35	2	0,210
15	65	27,5	7,5	35	61	0,060
	HNO ₃	H ₃ PO ₄	P ₂ O ₅ **			
16	64	26	10	0	7	0,2836
17	64	26	10	0	30	0,2836

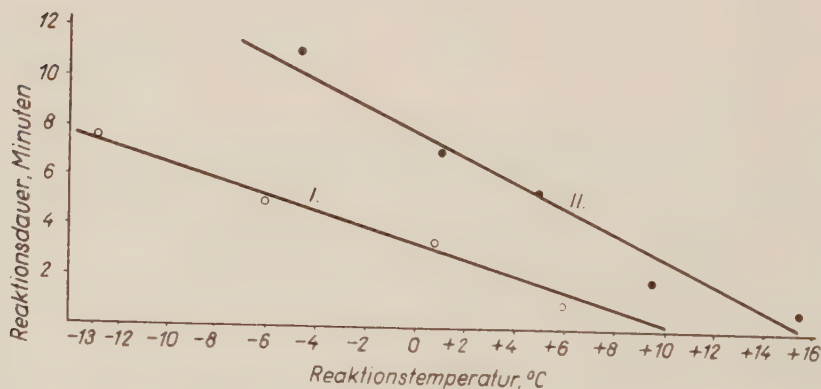
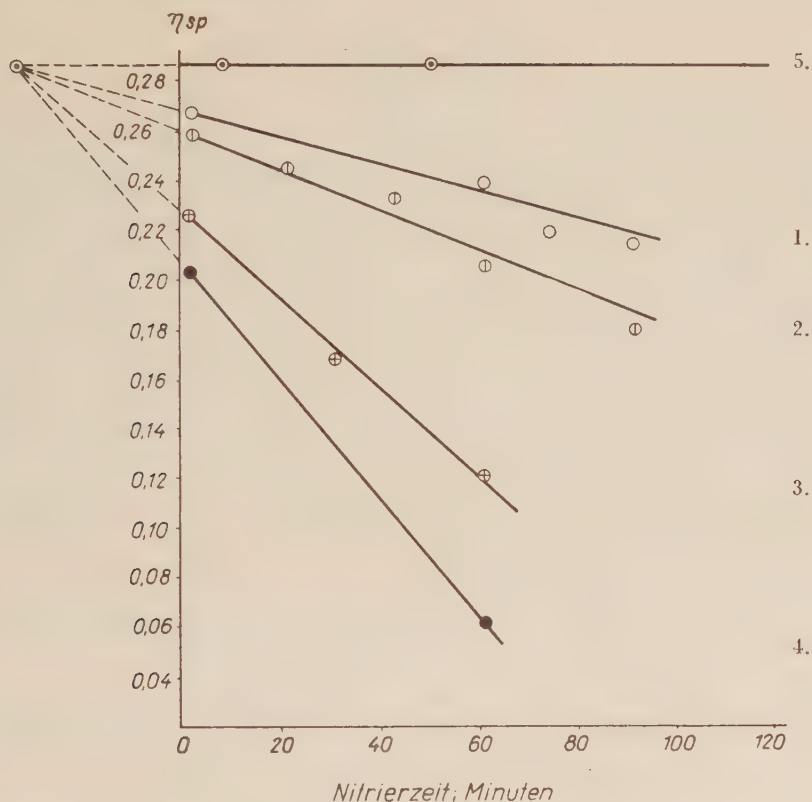


Abb. 4. Kurve der Reaktionsdauer in Abhängigkeit von der Temperatur auf Grund der Angaben der Tabelle II

* 0,3 g/100 ml abs. Eissigäther; bei 20° C Temperatur.

** ALEXANDER und MITCHEL [4].

säure nitriert und nach verschiedenen Nitrierzeiten die Viskositäten bestimmt. Die Versuche bewiesen, daß die erhaltenen Viskositätswerte von der Nitrierdauer praktisch unabhängig sind (gerade Linie) und entsprechen der eben angenommenen maximalen Viskosität.



Zeichenerklärung:

1. Versuche mit Mischsäure bei 0°
2. " " " " + 15°
3. " " " " + 30°
4. " " " " + 35°
5. " " " Nitriersäure laut W. J. ALEXANDER und R. L. MITCHELL, sowie idealer Schnittpunkt.

Abb. 5. Veränderung der spezifischen Viskosität in Abhängigkeit von der Nitrierzeit. auf Grund der Angaben der Tabelle III

Auf Grund dieser Resultate sehen wir die Erscheinung des Molekülabbauens während der Nitrierung klar. Es finden drei verschiedene Reaktionen nacheinander statt. Die noch nicht nitrierte Stärke hydrolysiert sehr rasch bzw. die Hydrolyse der noch nicht nitrierten Stärke ist unter den drei Reaktionen die sich am raschesten abspielende Reaktion. Nachher folgt in Bezug auf Reaktions-

geschwindigkeit als zweite Reaktion die Veresterung. Die dritte Reaktion, d. h. der Abbau des nitrierten Produktes, ist langsam im Vergleich zu den ersteren und zeigt als Temperaturfunktion eine mit fallender Temperatur stark verminderte Tendenz.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Nitrierung der Stärke ist, unter günstigen Versuchsverhältnissen, d. h. bei Innehaltung sehr energischer Mischung und weitgehender Dispersion, sowie entsprechender Temperatur, eine sich praktisch momentan bzw. sehr rasch abspielende Reaktion. Die bei gleicher Temperatur auf kalorimetrischem Wege bestimmten Kurven der gleichwertigen Reaktionszeiten im Mischsäure-Dreieckdiagramm sind im Charakter den Kurven der gleichwertigen Salpetersäure-Aktivitäten, ebenfalls in Mischsäure-Dreieckdiagramm dargestellt, ähnlich. Ein direkter Zusammenhang zwischen Salpetersäure-Aktivität und Reaktionszeit ist dementsprechend anzunehmen.

Die Kurve der Reaktionszeit als Temperaturfunktion im Falle einer Mischsäure kann als Gerade betrachtet werden; der Zusammenhang zwischen Temperatur und Reaktionszeit ist dementsprechend nahezu linear.

Endlich ist im Falle der Nitrierung mit Mischsäure der Abbau des Stärkemoleküls, auf Grund der Viskositätsänderungen während der Nitrierzeit, eine sehr rasche Reaktion, solange die Stärke noch unnitriert vorliegt; hingegen ist der Abbau des schon nitrierten Produktes verhältnismäßig langsam und wird mit fallender Temperatur stark verzögert.

LITERATUR

1. A. KUNZ: Ung. Pat. 118102 (1938).
2. G. CENTOLA: *Gaz. Chim. Ital.* **66**, 8 (1936).
3. F. D. MILES: *Cellulose nitrate*. 1955. 75.
- X. VANDONI: *Mém. des Services chim. de l'État* **31**, 87 (1944).
4. W. J. ALEXANDER und R. L. MITCHEL: *Anal. Chem.* **21**, 1497 (1949).

STUDIES IN THE FIELD OF NITRATIONS BY ACID MIXTURES, I.

Nitrostarch. Duration of nitration. Degradation.

A. KUNZ and I. TÓTH

(Department of Industrial Organic Chemistry, Technical University, Budapest)

Received September 20, 1956

S u m m a r y

The nitration of starch under favourable experimental conditions, *i. e.* when extremely vigorously stirred at high dispersion and at an adequate temperature, a reaction takes place instantly, or at least very quickly. The curves of reaction periods of identical value plotted in triangle diagrams of acid mixtures, determined at identical temperatures by calorimetry proved to be of a similar character as the corresponding values of the identical activities of nitric acid present in the acid mixtures, plotted similarly in triangle diagrams of acid mixtures. Thus, a linear correlation may be presumed between the activity of the nitric acid present in acid mixtures, and the rate of the nitration reaction.

In case of a given acid mixture, the curve of reaction periods plotted as a function of temperature may be considered as linear, proving an approximately linear correlation of temperature with reaction periods.

Finally, in the case of nitrations carried out with acid mixtures, the degradation of the starch molecule seems so far as starch is present in an unnitrated state, to have an extremely rapid reaction, on the basis of the observed changes in the viscosity of nitrostarch as a function of the time elapsed. The nitrated product, in turn, degrades only slowly, and the rate of degradation decreases to a great extent with the rise of temperature.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НИТРОВАНИЯ
С ПОМОЩЬЮ НИТРУЮЩЕЙ КИСЛОТНОЙ СМЕСЬЮ, I.

Нитрокрахмал. Длительность нитрования. Дегградация

А. КУНЦ и И. ТОТ

(Кафедра органо-химической промышленности Технического Университета, г. Будапешт)

Поступило 20. сентября 1956 г.

Резюме

Нитрование крахмала при благоприятных экспериментальных условиях, т. е. при очень энергичном перемешивании, очень тонкой дисперсии и соблюдении соответствующей температуры, практически представляет собой мгновенную, или же очень быстро проходящую реакцию. Авторы определ или калориметрическим путем реакционные времена одинакового значения и при одинаковых температурах, а затем на треугольной диаграмме сняли кривые этих времен реакции. Выяснилось, что характер кривых похож к характеру изображенных тоже на треугольной диаграмме кривых одинаковых активностей азотной кислоты, находящейся в кислотной смеси. Согласно этому можно предположить прямую зависимость между активностью азотной кислоты в кислотной смеси и скоростью реакции нитрования.

В случае определенной нитрующей кислотной смеси зависимость кривой времени реакции от температуры может считаться прямой, следовательно температура и время реакции находятся друг с другом в почти линейной зависимости.

В случае нитрования помощью нитрующей кислотной смесью, дегградация молекулы крахмала — судя по изменению вязкости нитрокрахмала во времени — представляет собой очень быструю реакцию до тех пор, пока крахмал еще является нитрированным. Напротив этому, нитрированный продукт подвергается дегградации только медленно, и степень дегградации сильно падает по мере падения температуры.

Prof. Dr. Alfons KUNZ
István Tóth

} Budapest IX., Kinizsi u. 1.



DIE GEWINNUNG VON PYROKATECHIN AUS TEERÖLEN

G. ZEMPLÉN und I. DÖRY

(Institut für Organische Chemie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 8. Oktober, 1956

Bei der Vergasung besonders von »jüngeren« Braunkohlen fallen in relativ hohen Mengen Diphenole an, aus denen die Gewinnung des Pyrokatechins eine wichtige industrielle Aufgabe bildet. Das in den mit Braunkohlen beheizten Generatorgasen vorhandene Pyrokatechin reichert sich nach Verlassen des Generators im Gaswasser und im Teer an.

Für die Gewinnung des Pyrokatechins aus Gaswasser wurden verschiedene, auch in den Großbetrieb übertragene Verfahren ausgearbeitet (Extraktion mit Äther [1, 2], mit Estern [3, 4]; Abscheidung in Form von Bleisalz [5, 6, 7] usw.); die für die Gewinnung aus Teer bisher bekannten Verfahren lassen jedoch viel zu wünschen übrig.

In der wissenschaftlichen sowie Patentliteratur werden viele Methoden zur Gewinnung von Pyrokatechin aus Teer angegeben. Nach FREJKA und HAUKE [8] extrahiert man den Braunkohlenteer mit NaOH-Lösungen verschiedener Konzentration. Diese Extrakte enthalten auch Pyrokatechin. Wegen des großen Laugenverbrauches und der Bildung von Emulsion ist ihr Verfahren für Industriezwecke ungeeignet. Einen weiteren Nachteil dieses Verfahrens bildet der Umstand, daß das Natriumhydroxid das Pyrokatechin mit den übrigen sauren Bestandteilen zusammen extrahiert und die Isolierung des letzteren aus solchen Gemischen große Schwierigkeiten bereitet.

Ebenso treten Schwierigkeiten auch bei der sauren Extraktion des Teeres auf. SCHULZ und PRUNET [9], die eine zwischen 200 und 300° C siedende Fraktion des Braunkohlenteeres mit wäßriger Essigsäure extrahierten, konnten nur über das Bleisalz Diphenole gewinnen. Dies weist darauf hin, daß selbst aus der angeführten Fraktion große Mengen von Verunreinigungen in die wäßrige Lösung übergehen.

Laut einiger Patente [10, 11] läßt sich das Pyrokatechin auch mit überhitztem Wasserdampf aus dem Teer abdestillieren; die anfallenden wäßrigen Lösungen sind aber sehr verdünnt und beanspruchen in weiteren dieselbe Aufarbeitung, wie das Gaswasser.

Für die Gewinnung des Pyrokatechins ist auch die fraktionierte Destillation der Teere unbrauchbar, da die Diphenole in das Gemisch der höher siedenden

den Fraktionen von ziemlich komplizierter Zusammensetzung gelangen. In der zwischen 185 und 305° C siedenden Fraktion des Braunkohlenteeres konnten SCHULZ und MENGELE [12] selbst beim Fraktionieren in Temperaturintervallen von 5° nur umständlich Pyrokatechin nachweisen (durch Methylieren und Bromieren).

Unsere Versuche ergaben, daß sich das Pyrokatechin aus den über 200° C siedenden »Mittel«- und »Schwerölfractionen« des Braunkohlenteeres gut extrahieren läßt, wenn die bei derselben Temperatur siedenden Begleitstoffe durch selektive Extraktion entfernt werden können. Hierdurch wird die weitere Reinigung mittels Fraktionierung ermöglicht. Als selektive Extraktionsmittel erschienen alkalische Pufferlösungen als geeignet, die in einem pH-Intervall von 7 bis 10 das Übertreten der Diphenolate in die wäßrige Phase ermöglichen, ohne dabei die neutralen Kohlenwasserstoffe oder die bloß bei höheren pH-Werten löslichen übrigen Stoffe zu extrahieren. Solche Pufferlösungen haben den Vorteil, daß sie, im Gegensatz zu den wäßrigen Alkalihydroxidlösungen, keine Emulsion mit Braunkohlenteerölen bilden.

Die sogenannte »Mittelölfraction« (vom Siedebereich 230—260°, in einer Ausbeute von 12—13% aus dem Teer gewinnbar), ferner die »Mittel-Schwerölfraction« (die sämtliche, über 230° C siedenden Fraktionen enthält und deren Menge etwa 50% des Teeres beträgt) des Braunkohlenteers wurden in 4-Stufen-Gegenstromverfahren mit wäßrigen Lösungen von Borax, Trinatriumphosphat und Soda extrahiert. In dieser Weise konnte je Liter Mittelöl 11,6—11,7 g kristallinisches Pyrokatechin gewonnen werden und aus dem »Mittel-Schweröl« 4,14 g pro Liter. Demgemäß ist der gesamte Pyrokatechingehalt des Braunkohlenteeres nicht in dem Mittelöl wiederzufinden (wie dies nach dem Siedepunkt zu erwarten wäre), denn ein bedeutender Teil des Pyrokatechins gelangt in die höher siedenden Fraktionen. Auf Grund der Analyse des »Mittelöles« ergab sich der Pyrokatechingehalt des Teeres zu 1,5 g/Lit, während der auf Teer berechnete Pyrokatechingehalt des »Mittel-Schweröles« etwa 2,1 g/Lit beträgt.

Wir sind für die moralische und materielle Unterstützung den Leitern der Pharmazeutischen und Chemischen Fabrik »Chinoine« zu Dank verpflichtet, ebenso auch der Kohlenaufarbeitungs-Gesellschaft von Dorog, die die Ausführung der Versuche ermöglichte. An dieser Stelle soll auch I. GERI für seine erfolgreiche Beteiligung an der experimentellen Arbeit gedankt werden.

Beschreibung der Versuche

Extraktion von Braunkohlenteer-Mittelöl mit Boraxlösung

100 ml Mittelöl wurden in 4 Stufen im Gegenstromprinzip bei 60—70° C mit 666 ml 3%iger Boraxlösung extrahiert. Die Extraktionen wurden satzweise in Scheidetrichter unternommen, indem man die Lösungen nach 5 Minuten Schütteln 1—1,5 Stunden absetzen ließ. In dieser Zeit war eine vollkommene Trennung zu beobachten. Nachdem sich das Verteilungsgleichgewicht einstellte, ergaben sich folgende pH-Werte für die in den einzelnen Stufen abgetrennten wäßrigen Schichten: Stufe I pH = 7,5; Stufe II pH = 7, Stufe III pH = 6,5; Stufe IV pH = 6.

635 ml der Boraxlösung von Gleichgewichts-Zusammensetzung der Stufe IV wurden mit 50%iger Schwefelsäure bis zu pH = 4 angesäuert (6 ml), sodann mit 300 + 2 × 150 ml Äther extrahiert. Die gesammelten Ätherextrakte wurden getrocknet und bis zur Trockne eingedampft. Das Gewicht des ätherfreien Rückstandes (Extrakt) betrug 40,55 g.

Vom Extrakt wurden 38,20 g aus einem Claisenkolben im Vakuum fraktioniert. Die Hauptfraktion (24,90 g) wurde aus einem Gemisch von $\frac{2}{3}$ Teilen Benzol und $\frac{1}{3}$ Teil Petroläther umkristallisiert. Es wurden 10,48 g einer schneeweißen, staubartigen Substanz (rohes Pyrokatechin) mit einem Schmelzpunkt von 91—93° erhalten, welche aus einem Benzol—Petroläther-Gemisch abermals umkristallisiert, ein Produkt mit einem Schmelzpunkt von 102—103° lieferte. Mit authentischem Pyrokatechin gemischt, zeigte das Produkt keine Schmelzpunktdepression (Schmp.: 102—104°).

Ausführliche Analysendaten des Extraktes:

Vorlauf, Siedegrenze: 58—100°/3—6 mm	22,2%
Hauptfraktion: Siedegrenze: 98—120°/1 mm	65,2%
Nachlauf: Siedegrenze: 120—132°/1 mm	6,4%
Destillationsrückstand	3,8%
Verlust	2,4%
	100,0%
Pyrokatechingehalt (Schmp.: 91—93°)	27,4%
Menge des aus dem Öl gewonnenen Extraktes	42,8 g/Lit.
Menge des aus dem Öl gewonnenen Pyrokatechins	11,7 g/Lit.

Extraktion des »Mittelöles« mit Trinatriumphosphatlösung*

Es wurde laut der im vorangehenden Abschnitt beschriebenen Gegenstrom-Extraktion in 4 Stufen vorgegangen. Je Stufe wurden 900 ml Mittelöl mit 600 ml einer 2%igen Trinatriumphosphatlösung bei 60—70° C extrahiert. Nach der Einstellung des Gleichgewichtes besaßen die wäßrigen Schichten folgende pH-Werte:

Stufe I pH = 8,5—8; Stufe II pH = 7,5—7; Stufe III pH = 7—6,5; Stufe IV pH = 6,5—6.

565 ml der Trinatriumphosphatlösung von der Gleichgewichts-Zusammensetzung wurden mit 50%iger Schwefelsäure angesäuert (pH = 3,5) und mit 320 + 2 × 150 ml Äther extrahiert. Die Ätherextrakte wurden getrocknet und eingedampft; 32,15 g Trockensubstanz (Extrakt).

Die Aufarbeitung des Extraktes erfolgte laut der im vorangehenden beschriebenen Fraktionierung. Das Pyrokatechin wurde aus der teilweise kristallinisch anfallenden Hauptfraktion aus einem Benzol—Petroläther-Gemisch umkristallisiert und in bekannter Weise identifiziert. Die Analysendaten des Extraktes waren folgende:

Vorlauf, Siedegrenzen: 46—80°/3 mm	9,3%
Hauptfraktion, Siedegrenzen: 98—124°/4—5 mm	64,0%
Nachlauf, Siedegrenzen: 140—165°/10—15 mm	17,6%
Destillationsrückstand	5,4%
Verlust	3,7%
	100,0%
Pyrokatechin-Gehalt (Schmp.: 89—93° C)	30,2%
Menge des aus dem Öl gewonnenen Extraktes	38,4 g/Lit.
Menge des aus dem Öl gewonnenen Pyrokatechins	11,6 g/Lit.

Extraktion des »Mittelöles« mit Sodälösung

Die vier Stufen der beschriebenen Gegenstrom-Extraktion mit je 900 ml Mittelöl und je 600 ml 2%iger Sodälösung durchführend, konnten nachfolgende pH-Werte festgestellt werden: Stufe I pH = 9; Stufe II pH = 8,5; Stufe III pH = 8; Stufe IV pH = 7,5—7.

* Die in dieser Arbeit beschriebenen Versuche wurden mit dem gleichen Mittelölmuster ausgeführt. Unsere hier nicht mitgeteilten zahlreichen Versuche weisen jedoch darauf hin, daß der Pyrokatechingehalt des Mittelöles in Abhängigkeit vom Ursprung des Teeres und dem Destillationsvorgang stark schwankt. Der Pyrokatechingehalt des Mittel-Schwerölgemisches zeigt bereits wesentlich kleinere Schwankungen und ist bloß vom Ursprung des Teeres abhängig. Änderungen der Destillationstechnik üben keinen Einfluß aus.

Nach Ansäuerung von 574 ml der Gleichgewichtslösung mit 50%iger Schwefelsäure (7,0 ml, pH = 3,5) und Weiterbehandlung durch die übliche Ätherextraktion (300 + 2 × 150 ml) wurden 33,80 g Substanz erhalten. Die Vakuum-Fraktionierung des Extraktes und die Umkristallisierung des erstarrenden Destillates lieferte ein in der bekannten Weise identifizierbares Pyrokatechin.

Ausführliche Analysendaten:

Vorlauf, Siedegrenzen: 54—116° C/16—20 mm	14,4%
Hauptfraktion, Siedegrenzen: 114—132° C/10 mm	64,5%
Nachlauf, Siedegrenzen: 138—158° C/10 mm	17,2%
Destillationsrückstand	1,8%
Verlust	2,1%
	100,0%
Pyrokatechin-Gehalt (Schmp.: 92—94° C)	29,8%
Menge des aus dem Öl gewonnenen Extraktes	39,1 g/Lit.
Menge des aus dem Öl gewonnenen Pyrokatechins	11,7 g/Lit.

Extraktion des »Mittel-Schweröl« mit Trinatriumphosphatlösung

Die aus »Mittel- und Schweröl« bestehende Fraktion des Braunkohlenteeres wurde bei 60—70° C in 4 Stufen satzweise im Gegenstrom extrahiert. In jeder Stufe wurden 200 ml Pufferlösung auf 1200 ml Ölgemisch verwendet, und nach Einstellen des Gleichgewichtes konnten folgende pH-Werte (in der wäßrigen Lösung) festgestellt werden:

Stufe I pH = 8,0; Stufe II pH = 7,5; Stufe III pH = 7,0; Stufe IV pH = 6,5.

Die bei der IV Stufe der Extraktion anfallende wäßrige Lösung wurde im Laufe der wiederholten Ausschüttelungen so lange gesammelt, bis ihre Menge für die Untersuchungen ausreichte. 480 ml dieser Lösung wurden mit 50%iger Schwefelsäure (11 ml) angesäuert (pH = 3,5) und die Menge der Substanz durch Extraktion mit Äther (300 + 2 × 150 ml) in der bereits beschriebenen Weise mit 40,00 g bestimmt. Die Resultate der Vakuumfraktionierung sind in der nachfolgenden Tabelle enthalten, in welcher auch der Gehalt des durch Umkristallisieren gereinigten Pyrokatechins angeführt ist.

Vorlauf, Siedegrenzen: 60—104° C/15—20 mm	7,7%
Hauptfraktion, Siedegrenzen: 112—136° C/9 mm	57,7%
Nachlauf, Siedegrenzen: 130—158° C/6 mm	18,8%
Destillationsrückstand	6,2%
Verlust	9,6%
	100,0%
Pyrokatechingehalt (Schmp.: 90—92° C)	29,8%
Menge des aus dem Öl gewonnenen Extraktes	13,9 g/Lit.
Menge des aus dem Öl gewonnenen Pyrokatechins	4,14 g Lit.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Aus den Fraktionen »Mittelöl« und »Mittel-Schweröl« des ungarischen Braunkohlenteeres kann das Pyrokatechin durch Extraktion mit einer wässrigen Lösung eines alkalisch hydrolysierenden Salzes gewonnen werden.

2. Aus Teerölen gleichen Ursprungs kann mit Borax-, Trinatriumphosphat- und Soda-lösungen die gleiche Menge von Pyrokatechin bei Anfallen von Begleitstoffen verschiedener Zusammensetzung extrahiert werden.

3. Die »Mittelöl«-Fraktion der Teerdestillation ist verhältnismäßig die reichste an Pyrokatechin, doch enthält sie nicht das gesamte, im Teer enthaltene Pyrokatechin, welches bloß aus der »Mittel- und Schwerölfraction« gewonnen werden kann.

LITERATUR

1. E. BÖRNSTEIN : Ber. **35**, 4324 (1902).
2. TADAE SHONO : C. A. **48**, 984 (1954); Japan P. **76** (1953).
3. W. LOWENSTEIN-LOM : Petroleum, **13**, 61—62, 65 (1950).
4. BIOS : Final-Rep. 1246, 9.
5. Gewerkschaft Messel : DRP. 68944 (1895).
6. H. W. ROBINSON, D. W. PARKES : E. P. 305494 (1929).
7. P. NITSCHKE : DRP. 532178 (1931).
8. J. FREJKA, V. HAUKE : C. **1928**, I. 1121.
9. F. SCHULZ, J. PRUNET : Coll. Trav. Chim. Tchécoslovaquie, **4**, 530 (1932).
10. F. FISCHER, H. SCHWADER, A. JAEGER : DRP. 374005 (1923).
11. F. A. CROY : C. **1931**, II. 1523; Tschechosl. P. 29341 (1929).
12. G. SCHULTZ, H. MENGELE : Zeitschr. angew. Chem. **43**, 277 (1930).

SEPARATION OF PYROCATECHOL FROM TAR OILS

G. ZEMPLÉN and I. DÖRY

(Institute of Organic Chemistry, Technical University, Budapest)

Received October 8, 1956

Summary

1. Pyrocatechol contained by tars produced from Hungarian brown coals may be separated from the »medium oil» and »medium heavy oil» fractions of tar distillation, by means of an extraction with the aqueous solutions of salts hydrolysing alkaline.

2. From tar oils of identical origin, identical quantities of pyrocatechol can be extracted by solutions of borax, trisodium phosphate and sodium carbonate, in the presence of accompanying substances of various compositions.

3. Although the »medium oil» fraction of tar distillation is the richest in pyrocatechol, it does not contain the total quantity of pyrocatechol of tar. Complete separation necessitates the extraction of the fractions »medium heavy oil».

ПОЛУЧЕНИЕ ПИРОКАТЕХИНА ИЗ ДЕГТЯРНЫХ МАСЕЛ

Г. ЗЕМПЛЕН и И. ДЭРИ

(Кафедра органической Химии Политехнического Университета г. Будапешт.)

Поступило 8. октября 1956 г.

Резюме

1. Получение пирокатехина из дегтя венгерского бурого угля может иметь место из фракций «среднее масло» и «средне-тяжелое масло» перегонки дегтя и помощью водных растворов щелочно гидролизующих солей путем экстракции.

2. Из дегтярных масел одинакового происхождения с помощью растворов бури, тринатрия-фосфата и соды может быть экстрагировано одинаковое количество пирокатехина при разном составе побочных веществ.

3. Фракция «среднее масло» перегонки дегтя является относительно самым богатым в пирокатехине, но не содержит всего пирокатехина, содержащегося в дегте. Валовое количество пирокатехина может быть получено лишь экстракцией фракций «средне-тяжелого масла».

István Döry, Budapest XI. Gellért tér 4.



ÜBER DIE ADSORPTIONSTHEORIE DER GASCHROMATOGRAPHIE

L. GRÁF und J. TÓTH

(Wissenschaftliches Laboratorium für Erdölbergbau in Nagykanizsa)

Eingegangen am 20. Oktober 1956*

Theoretischer Teil

Im Mittelpunkt der Theorie der Flüssigkeits- und Gaschromatographie stand von jeher die Trennbarkeit der einzelnen Komponenten und an Hand dieser Frage die quantitative Deutung der an dem Adsorbens gemessenen Fortschrittgeschwindigkeit und der Ausbildung der Chromatogrammkurven. Die Arbeiten, die sich auf die theoretische Lösung dieser sowohl aus analytischem wie auch praktischem Gesichtspunkte wichtiger Fragen beziehen, können in zwei Gruppen geteilt werden. Bei den Arbeiten der ersten Gruppe wird von der WILSONschen Adsorptionsstoffbilanzgleichung ausgegangen und die Berechnungen basieren auf den Adsorptionsisothermen der Gemischkomponenten [1—5]. In die zweite Gruppe können die Theorien eingereiht werden, in denen die Elutionschromatographie bis zu einem gewissen Maße als ein der Destillation ähnlicher Vorgang betrachtet wird und demgemäß die erforderlichen Berechnungen, über die Adsorptionsstoffbilanz hinausgehend, mit der Einleitung der theoretischen Bodenzahl vorgenommen werden [6—9]. Der Nachteil dieser Methode besteht darin, daß die Resultate lediglich im Falle einer linearen Isotherme mathematisch leicht behandelt werden können. Die ausschließlich adsorptive und die theoretische Bodenzahl außer acht lassende Deutung kann mathematisch leicht ausgedrückt werden, die erhaltenen Resultate sind jedoch — insbesondere bei den stark gekrümmten Isothermen — nur von Annäherungscharakter.

In vorliegender Arbeit wurde das Ziel gesteckt, die Adsorptionstheorie der Gaschromatographie zusammenzufassen — wobei allerdings einige Fragen in ein neues Licht gestellt werden — und zu untersuchen, welche Abweichungen der aus den Isothermen berechneten Daten von den unmittelbar gemessenen zu erwarten sind.

Als Ausgangspunkt unserer Berechnungen und Messungen wurde die WILSONsche [1] und die auf mit Flüssigkeit eluierende Chromatographie angewendete Adsorptionsstoffbilanzgleichung gewählt, die durch sowjetische Forscher [3—5] auch die auf Gaschromatographie übertragen wurde. Wird im Sinne

* Vorgelegt von L. ERDEY am 24 Mai 1957.

dieser Gleichung eine Adsorberschicht von der Länge L (cm) und der Menge m_A (g) mit einem adsorptionsfähigen Gas, das seinerseits in einem nicht adsorbierbaren oder in mit dem in der Frage stehenden Gas verglichen vernachlässigbar wenig adsorbierbaren (inerten) Trägergas (Eluent) verteilt ist, durchgespült, und wird ferner angenommen, daß

- a) die Ausbildung des Adsorptionsgleichgewichts momentan vor sich geht,
- b) die Menge des durch Diffusion fortschreitenden Gases im Vergleich zu dem durch Strömung fortschreitenden Gas vernachlässigt werden kann, so gilt [3–5]

$$-\frac{wL}{m_A}(\delta c / \delta x) = (\delta a / \delta t) + v(\delta c / \delta t) \quad (1)$$

wobei w = Strömungsgeschwindigkeit des inerten Trägergases (ml/sec),

c = die Gleichgewichtskonzentration des Gases im inerten Eluens (ml/ml),

x = Koordinate der Kolonnenlänge,

a = adsorbierte Gasmenge (ml/g),

t = Zeit (sec),

v = Totraum, d. h. die Differenz zwischen dem Volumen der Adsorptionskolonne und dem wahren Volumen des Adsorbens (ml/g).

Die Bewegungsgeschwindigkeit des Adsorbats im Punkte von der Konzentration c kann aus Gl. (1) berechnet werden [3] :

$$\left(\frac{\delta x}{\delta t} \right)_c = \frac{wL}{m_A} \cdot \frac{1}{a'(c) + v} \quad (2)$$

wobei $a'(c)$ = Differentialquotient der Isotherme bei Konzentration c .

Da $(\delta x / \delta t)_c$, die Geschwindigkeit des Adsorbatspunktes von der Konzentration c , zu dem Differentialquotienten der Isotherme umgekehrt proportional ist, bewegt sich das Adsorbat im Falle einer konkaven Isotherme bei einer geringeren Konzentration langsamer als bei einer höheren Konzentration, und so ändert sich die Verteilung des Adsorbats entlang dem Adsorbens nach Abb. 1.

In Abb. 1 wurde an Stelle der Längenkoordinate x die ihr proportionale Adsorbensmenge m_x aufgetragen, wobei angenommen wurde, daß der Adsorbens einen stets gleichen Durchschnitt und gleiches Schüttvolumen besitzt. Die Menge des Adsorbens, die vor der Elution durch das Adsorbat besetzt wird, wurde mit m_b , und die Menge, die während der Elution durch die Front des Adsorbats durchschritten wird, mit m_a bezeichnet. Es gilt daher :

$$m_b + m_a = m_A$$

Als Beginn der Elution ($t = 0$) wurde der Zeitpunkt betrachtet, in welchem der reine Eluens den Adsorbens ($m_b + m_a$) zu durchströmen beginnt.

Es wurde angenommen, daß die Konzentration c der Adsorbatfront während der Elution ihren originalen Wert nicht unterschreitet, d. h. also, daß die maximale Konzentration (c_{\max}) des die Adsorptionskolonne verlassenden Adsorbats seiner originalen Gleichgewichtskonzentration c gleich ist. In diesem

Falle ist die Bewegungsgeschwindigkeit der Gasfront entlang des ganzen Adsorbens konstant, und kann aus Gl. (2) berechnet werden :

$$\left(\frac{\delta x}{\delta t}\right)_c = \left(\frac{x}{t}\right)_c = \frac{wL_a}{m_a} \cdot \frac{1}{a'(c) + v} \quad (3)$$

wobei mit L_a die durch die Gasfront durchschrittene Kolonnenlänge bezeichnet wird.

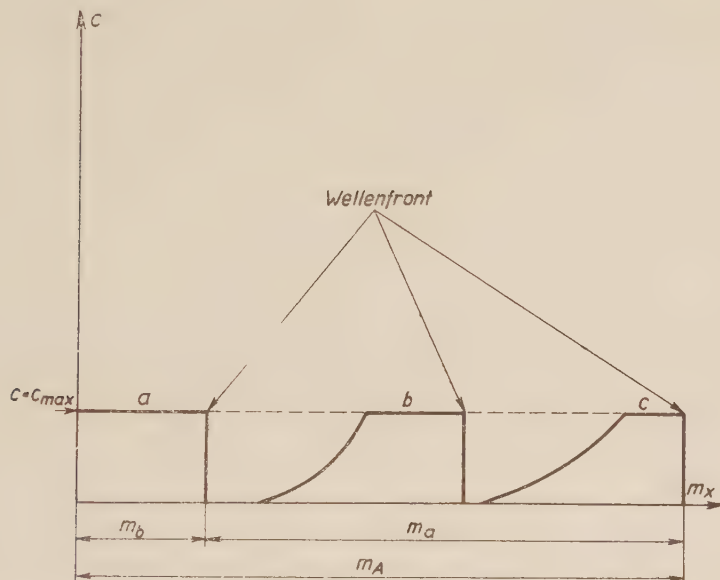


Abb. 1. Konzentrationsänderungen am Adsorbens während der Elution eines Adsorbats mit unten konvexer Adsorptionsisotherme

Erreicht die Gasfront das Kolonnenende, so ist

$$x = L_a \quad \text{und} \quad t = t_{\max},$$

daher

$$\left(\frac{V_{\max}}{m_a}\right)_c = a'(c) + v \quad (4)$$

wo $w \cdot t_{\max} = V_{\max}$ dasjenige Volumen des Eluens in ml bedeutet, bei welchem die Gasfront den Adsorbens verläßt.

Es ist definitionsmäßig

$$\left(\frac{V_{\max}}{m_a}\right)_c = U_g(c) \quad (5)$$

daher

$$U_g(c) - v = a'(c) \quad (6)$$

Im Sinne der Gl. (6) kann aus dem mit dem Totraum korrigierten Differentialquotienten der Adsorbatisotherme bei Konzentration c die bis zum Erscheinen (bis zum Verlassen des Adsorbens) der Wellenfront des in Frage stehenden Gases erforderliche Menge an Eluens berechnet werden. Die zur Berechnung erforderliche Menge des Adsorbens m_a stimmt freilich mit der Gesamtmenge des Adsorbens (m_A) nicht überein, vielmehr ist sie um die Menge m_b geringer, die durch das Adsorbat vor Beginn der Elution besetzt wird (siehe Abb. 1).

Erfolgt die Elution in der Weise, daß außer der Menge m_b kein Adsorbens mehr übrigbleibt ($m_b = m_A$), so verläßt die Gasfront den Adsorbens im Moment des Beginns der Elution, und der rückwertige Punkt der Konzentration c wird das Ende des Adsorbens erst nach Durchschritt einer Eluensmenge von $U_g(c) \cdot m_b$ erreichen. Wird nämlich — im Sinne der Gl. (6) — eine beliebige Menge m_x des Adsorbens von einem Punkt oder einer Zone von Konzentration c ohne Konzentrationsänderung durchschritten, so ist das Verhältnis der hierzu erforderlichen Anzahl ml des Eluens zu m_x dem mit v korrigierten Differentialquotienten der Isotherme bei der Konzentration c gleich. In der Folge wird die zur Eluierung der Gasfront von der Konzentration c erforderliche Menge an Spülgas durch den mit v korrigierten Ausdruck von $U_g(c)$ ausgedrückt, da doch im Sinne der Gl. (6) $U_g(c) - v$ in eine unmittelbare Beziehung zur Isotherme gebracht werden kann (d. h. in eine Beziehung zur adsorbierten Stoffmenge).

Durch die obigen Gleichungen wird auf einige grundlegende Fragen der Elutionsgaschromatographie Aufschluß gegeben, doch können diese Relationen auch auf die Probleme der frontalen Chromatographie angewendet werden, es ergibt sich sogar die Möglichkeit, den Wesensunterschied zwischen der frontalen und der Elutionsgaschromatographie mathematisch zu erfassen.

Wird ein Gas von der Konzentration c im inerten Trägergas mit der Geschwindigkeit w dem Adsorbens von der Länge L und der Menge m_A ständig zuströmen gelassen — d. h. es wird eine frontale Gaschromatographie vorgenommen —, so können in der Gl. (1) an Stelle der Differentialquotienten gemeine Brüche geschrieben werden:

$$\frac{wL}{m_A} \cdot \frac{c}{x} = \frac{a(c)}{t} + \frac{vc}{t} \quad (7)$$

Bricht das Adsorbat durch, so ist die Durchbruchzeit

$$t = t_a \quad \text{und} \quad x = L,$$

daher

$$\frac{wt_a}{m_A} \cdot c = a(c) + vc \quad (8)$$

Es sei

$$\frac{wt_a}{m_A}(c) = U_f(c) \quad (9)$$

und daher

$$[U_f(c) - v] \cdot c = a(c). \quad (10)$$

Der durch die Gl. (9) definierte Ausdruck von $U_f(c)$ bedeutet abweichend von $U_g(c)$ nicht die Menge des eluierenden Gases, vielmehr jene Menge des Gasgemisches von der Konzentration c (ml/m_A), die bis zum Durchbruch dem Adsorbens zugeführt werden muß. Die Gl. (10) dient daher als Grundlage zur Bestimmung der Isotherme durch die frontale Gaschromatographie, die zuerst — und voneinander unabhängig — von SCHAY und SZÉKELY [10] sowie von JAMES und PHILLIPS [11] angewendet wurde, jedoch mit dem Unterschied, das von letzteren die Totraumkorrektur v außer acht gelassen wurde.

Ein Zusammenhang zwischen der frontalen U_f-v Funktion und der Elutionsfunktion U_g-v kann auf Grund der Gleichungen (6) und (10) ermittelt werden.

$$\int_0^c (U_g - v) dc = [U_f(c) - v] \cdot c = a(c) \quad (11)$$

Nach Gl. (11) stellt der Wert der Funktion $U_f(c)-v$ den Integrationsmittelwert der Funktion U_g-v im Intervall $0-c$ dar. In Abb. 2 wurde eine konkave Isotherme mit den zugehörigen U_f-v und U_g-v Funktionen schematisch dargestellt.

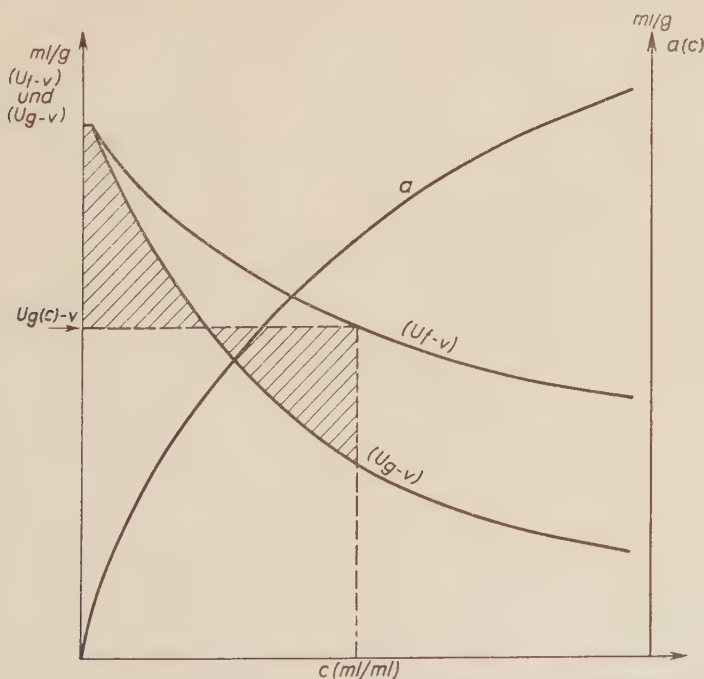


Abb. 2. Konkave Adsorptionsisotherme und die schematische Darstellung ihrer Differential- und (U_f-v) Funktion

Nach den obigen hängt die Vorschubgeschwindigkeit der Wellenfront nicht allein von der Konzentration ab, sie ist vielmehr auch davon abhängig, ob das Voranschreiten einen frontalen oder Elutionscharakter besitzt. Die Wellenfront der Konzentration c verläßt im Falle der Elution den Adsorber nach Durchströmung von $U_g(c) - v$ ml/ m_A des inerten Eluens, und die Vorschubgeschwindigkeit der Wellenfront wird durch den Differentialquotienten der Adsorbatisotherme bestimmt (siehe Gl. (2)). Wird jedoch die nämliche Wellenfront von der Konzentration c frontal vorgeschoben, so können wir die zum Durchbruch erforderliche Menge der Gasmischung mit $U_f(c) - v$ ml/ m_A charakterisieren, wobei die Vorschubgeschwindigkeit aus Gl. (7) berechnet werden kann:

$$\left(\frac{x}{t}\right)_c = \frac{wL}{m_A} \cdot \frac{c}{a(c) + vc} = \frac{1}{\frac{a(c)}{c} + v} \cdot \frac{wL}{m_A} \quad (12)$$

Da im Falle einer konkaven Isotherme — mit Ausnahme des HENRYschen Intervalls —

$$a'(c) < \frac{a(c)}{c},$$

so ist die Vorschubgeschwindigkeit der Wellenfront von der Konzentration c bei Elution größer als die frontale Vorschubgeschwindigkeit einer Zone von der nämlichen Konzentration. Diese Tatsache muß auch aus dem Grunde betont werden, da an einigen Stellen der Literatur die beiden Geschwindigkeiten als identisch betrachtet werden, obgleich es aus den Gleichungen (2) und (12) eindeutig folgt, daß die beiden Geschwindigkeiten allein längs des HENRYschen Intervalls der Isotherme übereinstimmen. [Daher ist $\frac{a(c)}{c} = a'(c)$.] In diesem

Falle besteht jedoch — wie dies später noch ausführlich erörtert wird — zwischen dem frontalen und Elutionsvorschub kein wesentlicher Unterschied, da bei der Elution das Adsorbat unter der Wirkung des eluierenden Gases pfropfenartig voranschreitet, d. h. also, daß das »Konzentrationsviereck« nicht verflacht wird. Es muß selbstverständlich im Laufe der obigen wie auch der folgenden Erörterungen vorausgesetzt werden, daß während der Elution — die in erster Linie ein Desorptionsvorgang ist — die Desorption so rasch vor sich geht, daß eine Verflachung des »Konzentrationsvierecks« unter der Wirkung der Desorption nicht in Rechnung kommt.

Es soll nun geprüft werden, wie weit durch die Adsorptionstheorie der Elutionsgaschromatographie eine Antwort auf die Ausbildung und Charakter der Chromatogramme (der Konzentrationsverteilungskurven) erhalten werden kann. Wird eine gegebene Menge m_A des Adsorbens mit einem Gas von der Konzentration c_1 frontal gesättigt, und wird sodann die Elution in der Weise

angefangen, daß das Adsorbat keine weitere Menge Adsorbens durchschreitet ($m_b = m_A$), so wird von dem rückwärtigen Punkt des »Konzentrationsvierecks« von der Konzentration c_1 das Ende des Adsorbers nach Durchschreiten von $U_g(c_1) - v$ ml/ m_A Eluens erreicht. Dies bedeutet aber, daß $U_g(c_1) - v$ ml/ m_A Eluens mit einer konstanten und der originalen Konzentration gleichen Konzentration den Adsorber verläßt.

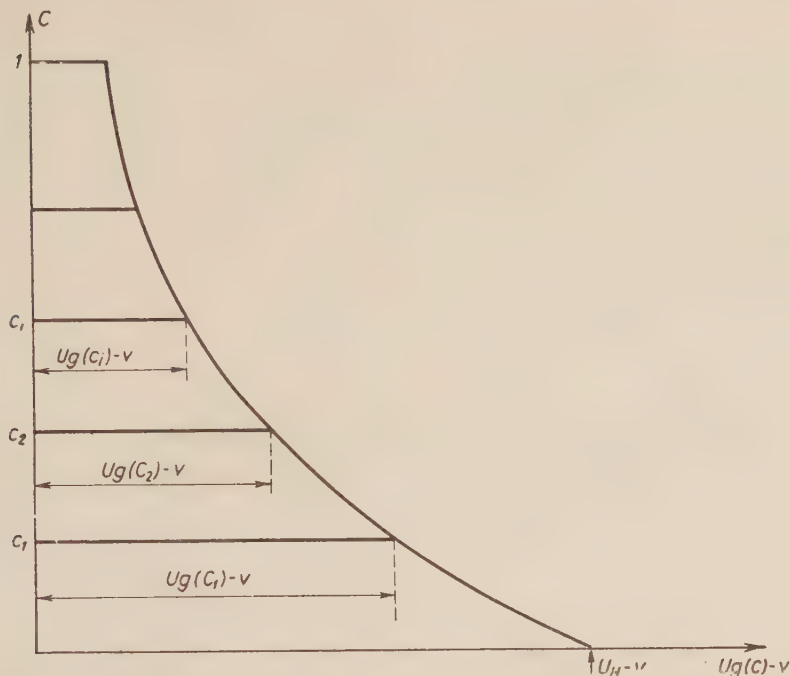


Abb. 3. Der absteigende Ast der Chromatogrammkurven ist mit der inversen Funktion der Differentialkurve der Isotherme identisch

Die konstanten, $U_g(c_1) - v$, $U_g(c_2) - v$, ... $U_g(c_i) - v$ langen Strecken der Chromatogramme der Adsorbate von Konzentrationen c_1 , c_2 , ... c_i enden daher in der inversen Funktion der Isothermendifferentialkurve, wenn wir uns an die übliche Darstellungsweise der Chromatogramme halten, bei der als Ordinate die Konzentration als Abszisse der Eluens (ml/ m_A) aufgetragen wird (siehe Abb. 3).

Im Sinne des oben Gesagten besteht also die Chromatogrammkurve aus zwei Teilen. Die anfängliche Strecke konstanter Konzentration erstreckt sich bis $U_g(c_i) - v$, und von hier an beginnt die Konzentration wieder abzunehmen. Dieser absteigende Ast ist aber nichts anderes, als die inverse Funktion der Differentialkurve der Isotherme. Daraus kann die auch praktisch wichtige Schlußfolgerung gezogen werden, daß die absteigenden Äste der Chromatogrammkurven — von der Konzentration unabhängig — koinzidieren, und daß die zur voll-

ständigen Elution erforderliche Menge an Eluens dem HENRYschen Koeffizienten der Isotherme ($U_h - v$) gleich ist.

Vom Standpunkt der praktischen Gaschromatographie taucht die noch wichtigere Frage auf, wie sich die Chromatogrammkurve ausbildet, wenn das Adsorbat außer der Menge m_b noch die weitere Menge Adsorbens m_a durchschreitet ($m_b + m_a = m_A$). In diesem Falle können zweierlei Konzentrations-

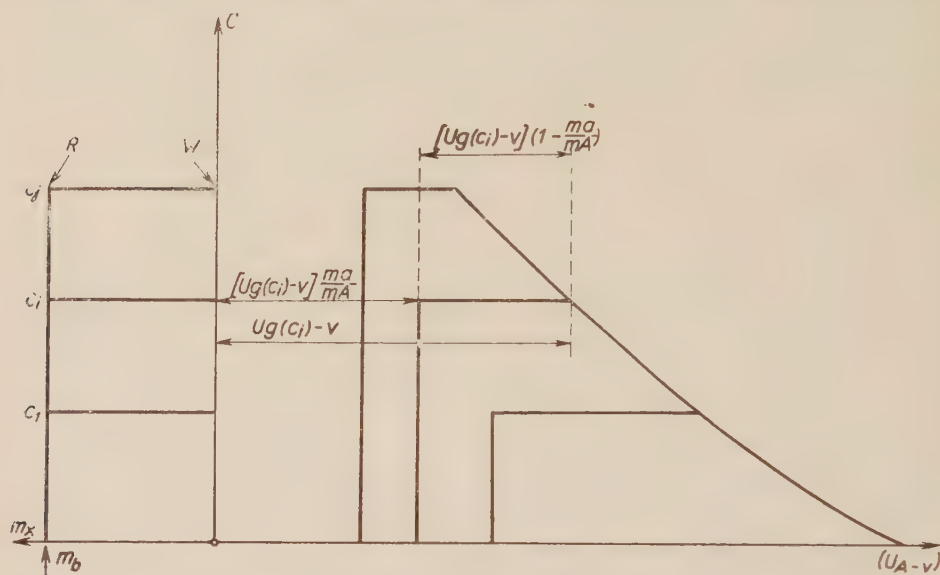


Abb. 4. Chromatogrammkurven eines Adsorbats mit konvexer Adsorptionsisotherme, wenn die Anzahl ml des Eluens auf die Gesamtmenge des Adsorbens bezogen wird.

W = Wellenfront; R = rückwärtige Front

verteilungskurven erhalten werden, davon abhängig, ob das Volumen (die Anzahl ml) des Eluens auf m_A oder aber — wenn es möglich ist — auf m_a bezogen wird ($c - U_A$ oder $c - U_a$ Chromatogramme). Der erste Fall wird durch Abb. 4 veranschaulicht.

An der linken Seite des Diagramms wurden die schon erwähnten »Konzentrationsvierecke«, d. h. die Konzentrationsverteilung längs der Adsorbensmenge m_b , bei verschiedenen Konzentrationen c_1, \dots, c_i dargestellt, während an der rechten Seite die $c - U_A$ Chromatogramme aufgezeichnet wurden. Diese letzteren können auf die folgende Weise erhalten werden: Zum Vor-schub der Wellenfront von der Konzentration c_i durch die Adsorbensmenge m_a werden $(U_g(c_i) - v) \cdot m_a$ ml des Eluens erfordert. Wird diese Menge auf m_A bezogen, so erscheint die Wellenfront nach dem Durchschreiten von

$$\frac{(U_g(c_i) - v) \cdot m_a}{m_A} \text{ ml/m}_A \text{ Eluens.}$$

Der rückwärtige Punkt der Konzentration c_i muß außer die Menge m_a noch die Adsorbensmenge m_b durchschreiten, also verläßt den Adsorber nach einer Eluensmenge von

$$\frac{(U_g(c_i) - v) \cdot m_b + (U_g(c_i) - v) \cdot m_a}{m_A} = U_g(c_i) - v \quad \text{ml}/m_A.$$

Der absteigende Ast der Konzentrationsverteilungskurve bleibt also unverändert gleich der inversen Funktion der Differentialkurve der Isotherme, das bis zum Erscheinen der Wellenfront erforderliche Volumen (ml/ m_A) des Eluens ist jedoch nur dem Bruchteil m_a/m_A des entsprechenden Differentialquotienten der Isotherme gleich. Die Länge der Strecke konstanter Konzentration beträgt

$$U_k = (U_g(c_i) - v) - (U_g(c_i) - v) \cdot m_a/m_A = (U_g(c_i) - v) \cdot (1 - m_a/m_A)$$

Da

$$1 - m_a/m_A = \frac{m_b}{m_a + m_b}$$

so folgt, daß der konstante Teil um so kürzer erscheint, je größer m_a im Vergleich zu m_b ist, d. h. durch je größere Menge Adsorbens die Elution vor sich geht.

Die $c-U_a$ Chromatogramme können auf Grund einer der vorigen ähnlichen Überlegung konstruiert werden (siehe Abb. 5).

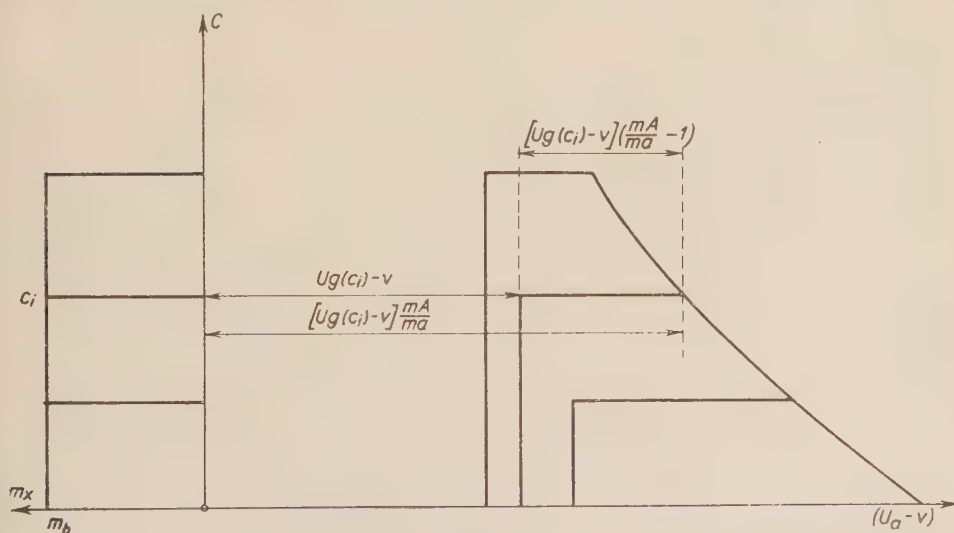


Abb. 5. Chromatogrammkurven eines Adsorbats mit konvexer Adsorptionsisotherme, wenn die Anzahl ml des Eluens auf diejenige Menge des Adsorbens bezogen wird, welche von der Wellenfront des Adsorbats während der Elution durchschritten wird (m_a)

Die vordere Zone verläßt den Adsorber nach einer Eluensmenge von

$$\frac{(U_g(c_i) - v) \cdot m_a}{m_a} = U_g(c_i) - v \text{ ml}/m_a,$$

während der rückwärtige Punkt der Konzentration c_i erst nach einer Eluensmenge von

$$\frac{(U_g(c_i) - v) \cdot m_b + (U_g(c_i) - v) \cdot m_a}{m_a} = \frac{(U_g(c_i) - v) \cdot m_A}{m_a} \text{ ml}/m_a$$

bis zum Ende des Adsorbers vorgeschoben wird. In den $c-U_a$ Chromatogrammen erscheint daher die Wellenfront c_i nach einer Eluensmenge von $a'(c_i)$ (siehe Gl. (6)), der absteigende Ast weicht jedoch von der inversen Funktion von $a'(c)$ um den konstanten Streuungsfaktor m_A/m_a ab.

Verläuft die Isotherme des Adsorbats linear, so ist $U_g - v = U_H - v = \text{konst.}$ In den $c-U_a$ Chromatogrammen erscheint die Wellenfront nach einer Eluensmenge von

$$\frac{(U_H - v) \cdot m_a}{m_a} = U_H - v \text{ ml}/m_a.$$

Die rückwärtige Front erscheint nach einer Eluensmenge von

$\frac{(U_H - v) \cdot m_A}{m_a} \text{ ml}/m_a$, während in den $c-U_A$ Chromatogrammen den nämlichen Werten die Eluensmengen von

$$\frac{(U_H - v) \cdot m_a}{m_A} \text{ ml}/m_A \text{ bzw.}$$

$$U_H - v \text{ ml}/m_A \text{ entsprechen.}$$

Im Falle einer linearen Isotherme schiebt sich also das Adsorbat pfropfenartig (in Form eines Rechtecks) vor, dessen Länge in den $c-U_A$ Chromatogrammen $(U_H - v) \cdot (m_A/m_a - 1)$, während in den $c-U_a$ Chromatogrammen $(U_H - v) \cdot (1 - m_a/m_A)$ beträgt.

Auf Grund der der Ausbildung der Chromatogramme bezüglichen Zusammenhänge können auch die Bedingungen der Trennbarkeit eines aus zwei Komponenten bestehenden Gasgemisches aufgestellt werden. Zu diesem Zwecke soll das schwerer adsorbierbare Gas mit I, das leichter adsorbierbare Gas mit II bezeichnet werden. Die Bedingung der Trennbarkeit ist im Falle eines $c-U_A$ Chromatogramms folgende:

$$(U_H - v)_I < m_a/m_A \cdot a'(c)_{II} \quad (13)$$

während bei einem c - U_a Chromatogramm die nämliche Bedingung folgendermaßen lautet :

$$(U_H - v)_I \cdot m_A / m_a < a'(c)_{II}. \quad (14)$$

Wie aus den Ungleichungen (13) und (14) ersichtlich, kann bei gegebenen $(U_H - v)_I$ und $a'(c)_{II}$ eine um so vollkommenere Trennung erreicht werden, je höher sich das Verhältnis m_A / m_a stellt. In genauerer Fassung: Die Gase I und II können voneinander getrennt werden, wenn bei gegebenen $(U_H - v)_I$ und $a'(c)_{II}$ das Verhältnis m_A / m_a derart gewählt wird, daß die Ungleichungen (13) und (14) erfüllt werden. Das Verhältnis m_A / m_a kann auf die einfachste Weise durch die Menge des auf den Adsorber aufgegebenen Gasgemisches geregelt werden. Wird die eingemessene Gasmenge verringert, so nimmt m_a um die Verringerung von m_b zu, und als Endergebnis wird das Verhältnis

$$\frac{m_a}{m_A} = \frac{m_a}{m_a + m_b}$$

sich vergrößern.

Wenn eine genau gegebene Menge eines Gasgemisches in seine Komponenten getrennt werden soll, so kann auf Grund der Gemischisothermen der beiden Gase die Menge m_b mit guter Annäherung berechnet und die Menge m_a so gewählt werden, daß die Gl. (13) erfüllt wird. Wenn hingegen

$$(U_H - v)_I \geq a'(c)_{II},$$

so wird die Trennung *a priori* unmöglich, da

$$0 < m_a / m_A < 1$$

Es kann sich der Fall ereignen — insbesondere wenn die Isotherme des II. Gases vom LANGMUIRSchen Typ ist — daß, wenn auch bei einer höheren Konzentration nicht, so doch bei einer niedrigeren die Bedingung nach Gl.(13) bzw. Gl.(14) erfüllt wird. Ist somit das Gas II. in einer höheren Konzentration zugegen als die kritische, so wird die Trennung durch die vorhergehende Verdünnung des eluierenden Gases ermöglicht.

Gl.(1) und all die daraus abgeleiteten Feststellungen bleiben nur gültig, solange die Adsorption des eluierenden Gases im Vergleich mit der des Adsorbats vernachlässigt werden kann. In der Praxis wird man aber oft auch dem Gegenteil begegnen: die Adsorptionsenergie des Gaskomponenten ist im Vergleich mit der des Eluens äußerst gering. Dies ist zum Beispiel der Fall bei der Bestimmung von Helium, Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenmonoxyd mit Hilfe einer Elution mit Kohlensäure über Aktivkohle (Methode von JANÁK). Es sei nun untersucht, wie sich in diesem Fall das Chromatogramm gestaltet, und auf welche Weise es mit der Adsorptionsisotherme in Verbindung gebracht werden kann. Der gut adsorbierbare Eluens möge durch e , während das Gas von

einer vernachlässigbaren geringen Adsorptionsenergie durch k bezeichnet werden. In Kenntnis der dynamischen — durch frontale Chromatographie bestimmten — Isotherme des Gases e kann seine Differential- (U_g-v) und (U_f-v)-Funktion berechnet und sodann in inverser Darstellung aufgezeichnet werden (siehe Abb. 6).

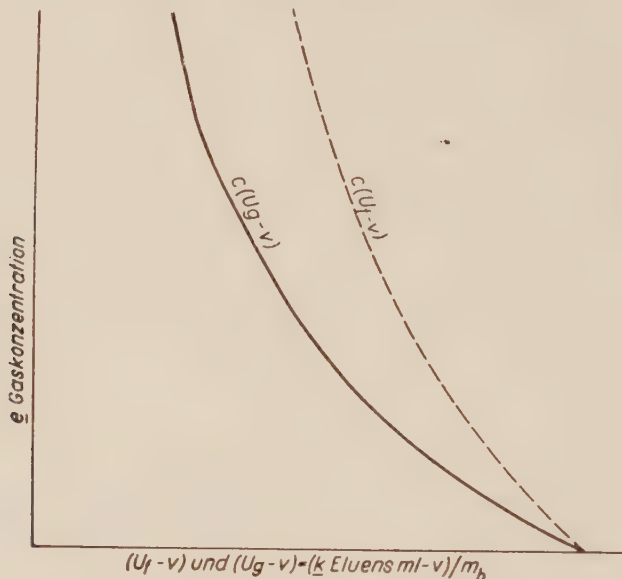


Abb. 6. Inverse Darstellung der (U_g-v) und (U_f-v) Funktionen, die zur konvexen Adsorptionsisotherme des Eluens e gehören

Durch die Inverse der Differentialkurve wird der absteigende Ast des Elutionschromatogrammes des Gases e bei verschiedenen Konzentrationen gegeben, wenn mit dem Gas k als Eluens durch eine gegebene Menge Adsorbens m_b in der Weise eluiert wird, daß das Gas e keine weitere Menge Adsorbens durchschreitet. Es werde angenommen, daß sich die Menge m_b einer Aktivkohle mit einem 100%igen Gas e im Gleichgewicht befindet, und daß die Elution nicht mit dem reinen Gas, vielmehr mit einem $e-k$ -Gemisch von verschiedener Konzentration vorgenommen wird. In diesem Falle weicht der absteigende Ast von der Inverse der Differentialkurve ab (siehe Abb. 7).

Die absteigenden Äste enden bei demjenigen $U_f(c)-v$ Wert der inversen U_f-v Funktion, bei welcher mit einem $e-k$ Gemisch von entsprechender Zusammensetzung der frontale Durchbruch des Gases e an einem reinen (sich mit k im Gleichgewicht befindlichen) Adsorbens beobachtet werden könnte. Wenn in Abb. 7 als abhängige Veränderliche die Konzentration von k gewählt wird, wenn also in dem den Adsorbens verlassenden Gasgemisch die Konzentrationsverteilung des Gases k von Interesse ist, so können die Chromatogramme auf Grund der Abb. 7 leicht dargestellt werden (siehe Abb. 8).

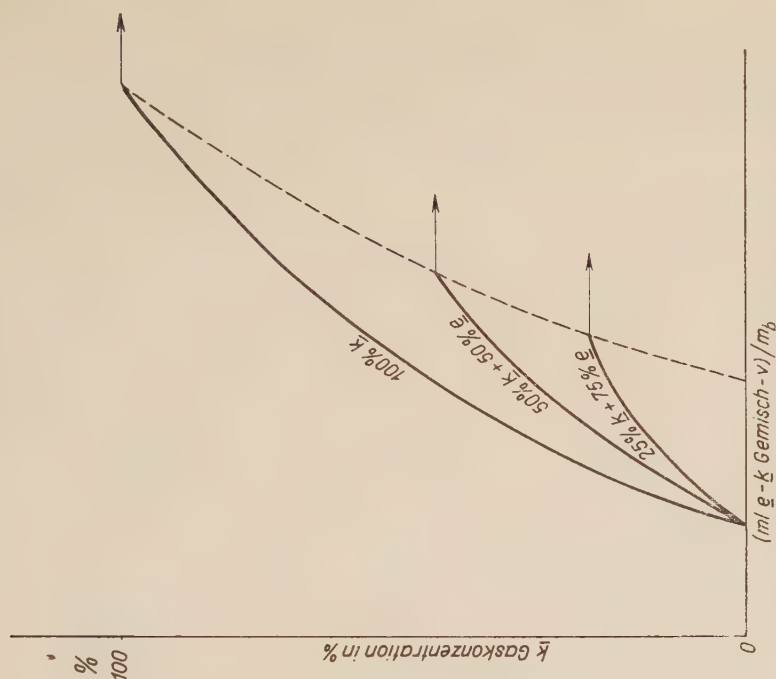


Abb. 8. Chromatogrammkurven des Gases k , wenn die Elution mit Gemischen $e-k$ verschiedener Konzentration vorgenommen wird

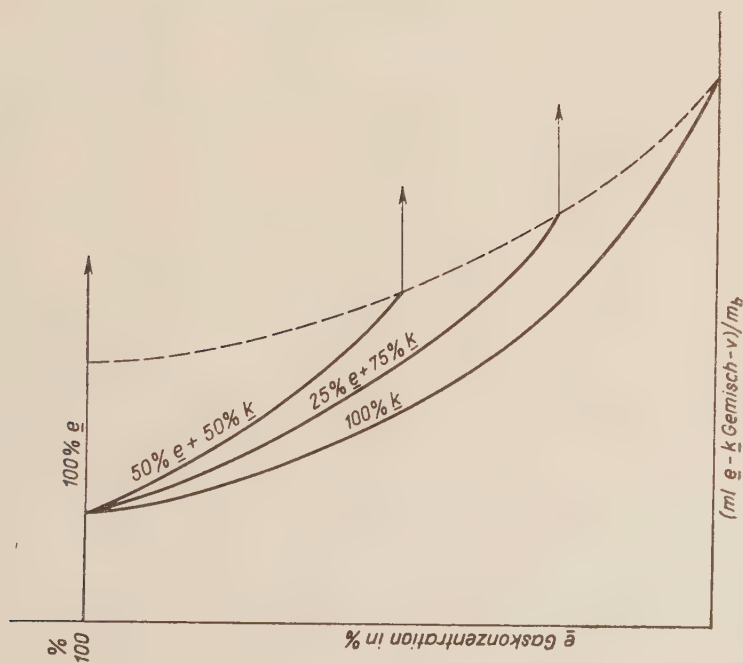


Abb. 7. Chromatogrammkurven des Gases e , wenn die Elution mit Gemischen $e-k$ verschiedener Konzentration vorgenommen wird

Um den Gedankengang weiter zu verfolgen, denken wir den Adsorbens wiederum in zwei Teile geteilt. Die Adsorbensmenge m , sei mit einem Gasgemisch ($e-k$) irgendeiner gegebenen Zusammensetzung, während die Adsorbensmenge m_1 mit dem reinen (100%igen) e -Gas im Gleichgewicht. Die Elution werde mit reinem e -Gas von m_b her begonnen. Unter der Wirkung des e -Gases wird von m_b solange ein $e-k$ -Gemisch von der originalen konstanten Konzentration auf m_a zu vorgeschoben, bis schließlich auch m_b mit dem 100%igen e -Gas in Gleichgewicht sein wird. Als Endresultat kommt schließlich der oben erörterte Fall zustande: unter der Wirkung des Eluens e wird das auf m_a befindliche e -Gas durch das $e-k$ -Gemisch eluiert. Die Konzentrationsverteilung von k (das k -Chromatogramm) in dem den Adsorber verlassenden Gas wird also den nämlichen Typ aufweisen wie es in der Abb. 8 dargestellt wurde, jedoch mit dem Unterschied, daß die k -Konzentration steil (im Prinzip senkrecht zur Abszissenachse) auf Zero fallen wird, sobald die Front des reinen e -Gases das Ende des Adsorbers erreicht. Chromatogramme dieser Art von Gasen, die eine geringere Adsorptionsenergie als die des Eluens besitzen, wurden auch experimentell bestätigt (siehe weiter unten).

Auf Grund obiger Erörterungen und Versuchsergebnisse kann festgestellt werden, daß die aufsteigenden Äste der Chromatogramme von Gasen, die eine niedrigere Adsorptionsenergie als die des Eluens besitzen, nicht identisch sind, vielmehr biegen sie sich nach einer von oben konvexen und langgestreckten Steigung steil und um so früher auf die Abszissenachse zu, je geringer die Konzentration ist. In dem Intervall niedriger Gaskonzentrationen kann die konvexe Steigung infolge der Diffusion konkav werden. Wird die nicht momentane Desorption und Diffusion vernachlässigt, so wird der Anfang des Chromatogramms durch den Differentialquotienten der Isotherme des Eluens bei der Konzentration 100 % bestimmt. Wenn das zu eluierende Gas an dem Adsorbens adsorbiert wird (freilich in einem geringeren Maße als der Eluens), so wird der an der nämlichen Stelle genommene Differentialquotient der Isotherme des $e-k$ -Gemisches für den Anfangspunkt des Chromatogramms maßgebend sein. Dieser Differentialquotient wird unter sonst gleichen Bedingungen unbedingt größer als im Falle der reinen Isotherme sein. Auf Grund dieser Tatsachen können die Kriterien der Abtrennbarkeit zweier Gase, die eine geringere Adsorptionsenergie als der Eluens besitzen, wenigstens qualitativ formuliert werden. Je niedriger die Konzentration des schwächer adsorbierbaren Gases und je höher die Adsorptionsenergie des anderen Gases ist, kann eine um so vollkommene Trennung erzielt werden. Selbstverständlich wird die Möglichkeit der Trennung auch durch die Adsorptionsverhältnisse des Eluens beeinflußt, wie dies auch experimentell nachgewiesen wurde (siehe weiter unten).

Bei der Ableitung unserer bisher erörterten Zusammenhänge wurde die Wirkung der nicht immer momentanen Ausbildung der während der Elution eintretenden Desorption und die Wirkung der Diffusion nicht in Betracht ge-

zogen. Dies konnte schon aus dem Grunde nicht getan werden, da doch Gl. (1) mit diesen Faktoren nichts zu tun hat. Wir mußten daher experimentell untersuchen, in welchem Maße diese aus den Isothermen berechneten und hinsichtlich der Gaschromatographie grundlegend wichtigen Werte durch die vorgenannten Wirkungen beeinflußt werden.

Beschreibung der Versuche

Vor allem wurde die Gültigkeit der wichtigsten Gleichung (11) einer Prüfung unterzogen. Bei unseren Adsorptionsmessungen wurde eine Doppelkolonne verwendet (siehe Abb. 9).

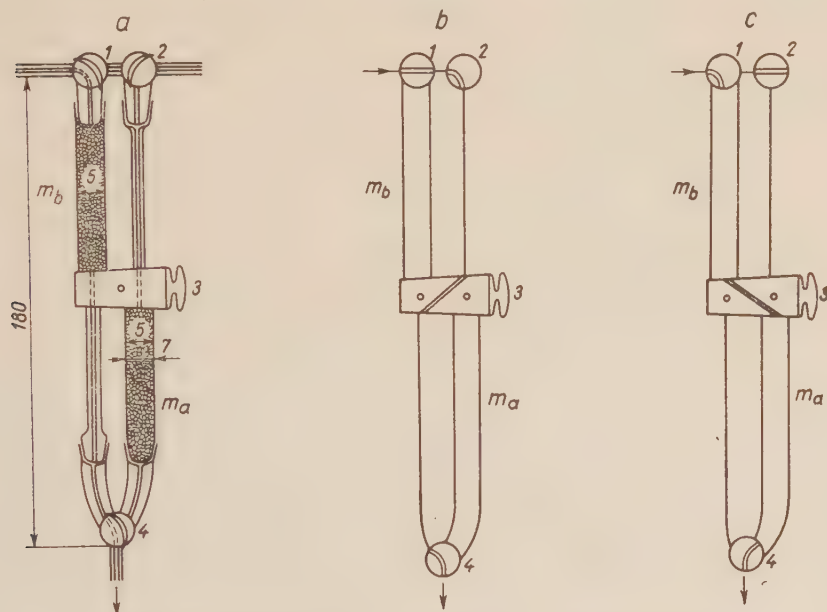


Abb. 9. Adsorptionskolonne mit Andeutung der Hahnstellungen

in der die Adsorbensmengen m_b und m_a separat gemessen werden konnten. Die Methodik der Messung stellte sich wie folgt: Bei der Stellung *a* der Hähne 1, 2, 3, 4 der Adsorptionskolonne wurde der Adsorbens m_b (Aktivkohle Nuxit AL von der Korngröße 0,20–0,15 mm) mit einem Äthan–Luft-Gemisch bekannter Konzentration gesättigt. Das in den Verbindungsleitungen verbliebene Gasgemisch wurde sodann in der Stellung *b* der Hähne mit Luft ausgespült. Sodann wurden die Hähne 1, 2, 3, 4 in die Stellung *c* eingestellt, und es wurde mit der Elution mittels Luft durch m_a begonnen. Die Konzentrationsverteilung des Äthans in dem den Adsorbens verlassenden Gasgemisch wurde mit Hilfe eines Gasinterferometers gemessen. Als der Wert von V_{\max} wurde dasjenige Eluensvolumen betrachtet, welches zur Integrationsmitte des aufsteigenden Astes der Chromatogrammkurve gehörte. Im Prinzip ist nämlich der aufsteigende Ast senkrecht zur Abszissenachse (siehe Abb. 4 und 5), und es ist lediglich die Diffusion und das determinierte Volumen der Interferometerkammer, die eine gewisse Neigung des aufsteigenden Astes gegen die Abszissenachse bis zur maximalen Konzentration bewirken. In der Literatur wurde bisher das zur Scheitelhöhe gehörende Volumen des Eluens als V_{\max} betrachtet. Dieser Wert kann ebenfalls gut reproduziert und zur Kennzeichnung der Qualität der Gas- komponente verwendet, auf Grund der Gl. (6) jedoch mit der Isotherme nicht in quantitative

Beziehung gebracht werden. Die Verwendung des von uns eingeführten Begriffes V_{\max} wird eben durch diesen Umstand begründet. Der Totraum v wurde aus dem gemessenen Wert von V_{\max} beim Heliumgas bestimmt.

Es wurden die V_{\max} Werte der Äthan--Luft-Gemische von verschiedenen Konzentrationen gemessen, und in Kenntnis von m_a und v wurde die Differentialfunktion der Isotherme auf Grund der Gleichungen (5) und (6) berechnet.

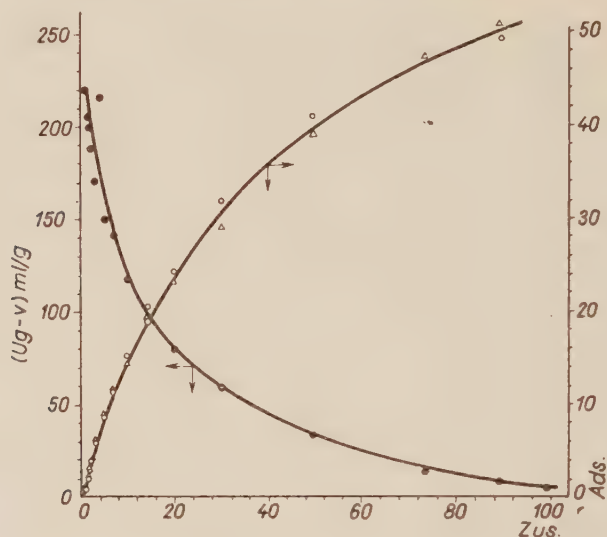


Abb. 10. Vergleich der dynamischen und der aus der (U_g-v) Funktion durch planimetrische Integration berechneten Isothermen des Äthans

Adsorbens m_b : 0,5080 g Aktivkohle, Adsorbens m_a : 0,3564 g Aktivkohle

$$m_b/m_a = 0,5080/0,3564 = 1,425$$

Korngröße: 0,30—0,15 mm; Trägergas: Luft; Strömungsgeschwindigkeit: 0,750 ml/sec; Temperatur: $25^\circ \pm 0,1^\circ \text{C}$. Zus. = prozentuale Zusammensetzung des Äthan—Luft-Gemisches: Ads. = Menge des adsorbierten Gases, ml/g; $\circ \circ \circ$ Adsorbierte Gasmenge auf Grund der Formel $\int_0^c (U_g'-v)dc$ berechnet: $\triangle \triangle \triangle$ die gemessene dynamische Isotherme, $\bullet \bullet \bullet (U_g-v)$

Durch planimetrische Integration dieser Differentialkurve wurde die Isotherme selbst ermittelt, die wir auf Grund der Gl. (10) auch durch frontale Chromatographie bestimmten, wobei m , mit Äthan—Luft-Gemischen gesättigt wurde. (Die Durchbrüche wurden mittels des Interferometers beobachtet.) Wir waren derart in die Lage versetzt, die gemessene dynamische Isotherme und die durch Integration der U_g-v Funktion berechnete Isotherme miteinander zu vergleichen und deren durch die Gl. (11) erforderte Identität zu prüfen. Es wurde festgestellt, daß die Gültigkeit der Gl. (11) lediglich bei einem gewissen optimalen Verhältnis von m zu m_a erhalten bleibt. Wurde als Adsorbat Äthan, als Adsorbens Aktivkohle und als Eluens Luft verwendet, so ergab sich der Wert dieses optimalen Verhältnisses zu 1,425. Für die Gültigkeit der Gl. (11) bei diesem optimalen Wert von m/m_a sprechen Abb. 10 und Tab. I.

Tabelle I

Prozentuelle Zusammen- setzung des Äthan—Luft- Gemisches	Adsorbierte, Gasmenge, berechnet auf Grund von $\int_0^c (U_g - v) dc,$ ml/g	Adsorbierte Gasmenge auf Grund der dynamischen Isotherme, ml/g
0,542	1,20	1,27
1,00	2,16	2,28
1,53	3,11	3,28
2,01	4,08	4,20
2,96	5,86	5,90
5,09	9,08	9,10
7,10	12,0	11,6
9,91	15,5	15,0
15,1	21,1	19,8
20,1	25,3	23,9
30,0	32,4	31,0
49,4	41,4	40,4
74,2	47,4	48,5
89,4	49,5	51,0

In den Abb. 11 und 12 wurden als Ergänzung zum optimalen Verhältnis, $U_g - v$ Funktionen, die bei niedrigeren m_b/m_a Werten und an Aktivkohlen von in geringem Maße abweichender Aktivität gemessen wurden, dargestellt und mit den Differentialkurven verglichen, die aus den durch frontale Chromatographie bestimmten (dynamischen) Äthan-Isothermen berechnet wurden (Kurven a').

Die Abweichung der Aktivität der zum Versuch verwendeten Aktivkohle kommt in dem in geringem Maße abweichenden Verlauf der je Versuchsserie erhaltenen Adsorptionsisotherme zum zahlenmäßigen Ausdruck. Durch diese, durch die Vorbereitung und den Feuchtigkeitsgehalt der Aktivkohle bedingten Differenzen wird der Vergleich der gemessenen und berechneten Werte keineswegs gestört. Aus den in den Abb. 11 und 12 zusammengefaßten Versuchsergebnissen kann festgestellt werden, daß je kleiner das Verhältnis m_b/m_a im Vergleich mit dem kritischen Wert von 1,425 ist, um so höhere Werte werden für die $U_g - v$ Funktion gegen die Differentialkurve der Isotherme gemessen. Die Erklärung dieser Erscheinung erblicken wir in dem Umstande, daß bei abnehmendem m_b/m_a Verhältnis die Wellenfront eine verhältnismäßig immer zunehmende Adsorbensmenge m_a durchschreiten muß, und demzufolge wird die Konzentration durch die Diffusion sowie die nicht momentane Ausbildung der Adsorption und Desorption in dem Maße verringert, daß die Konzentration der Wellen-

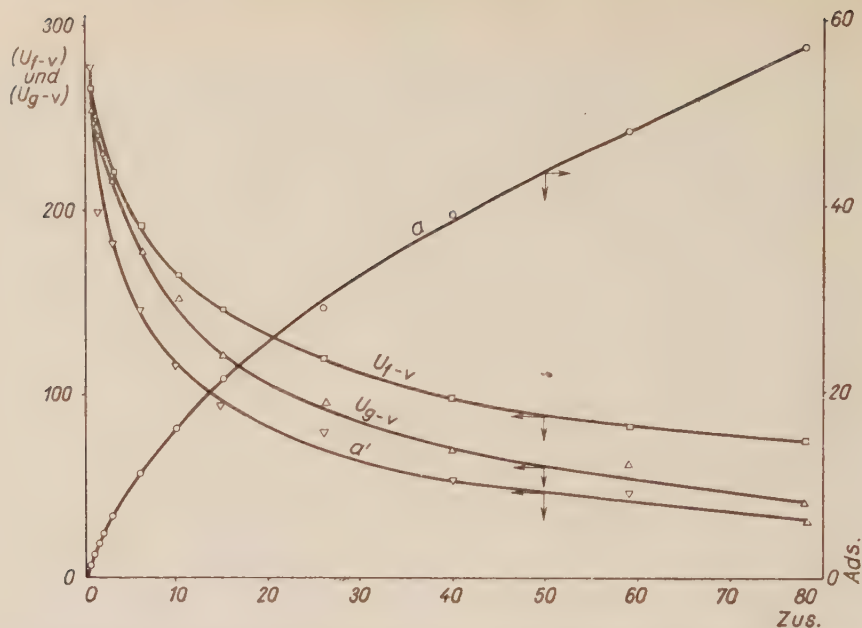


Abb. 11. Dynamische Isotherme des Äthans (a), deren berechnete Differentialkurve (a') und die gemessene (U_{g-v}) Funktion. — Adsorbens m_b : 0,5500 g Aktivkohle, Adsorbens m_a : 0,4840 g Aktivkohle, — $m_b/m_a = 0,5500/0,4840 = 1,136$

Zus. — prozentuale Zusammensetzung des Äthan—Luft-Gemisches; Ads. = adsorbierte Äthanmenge, ml/g

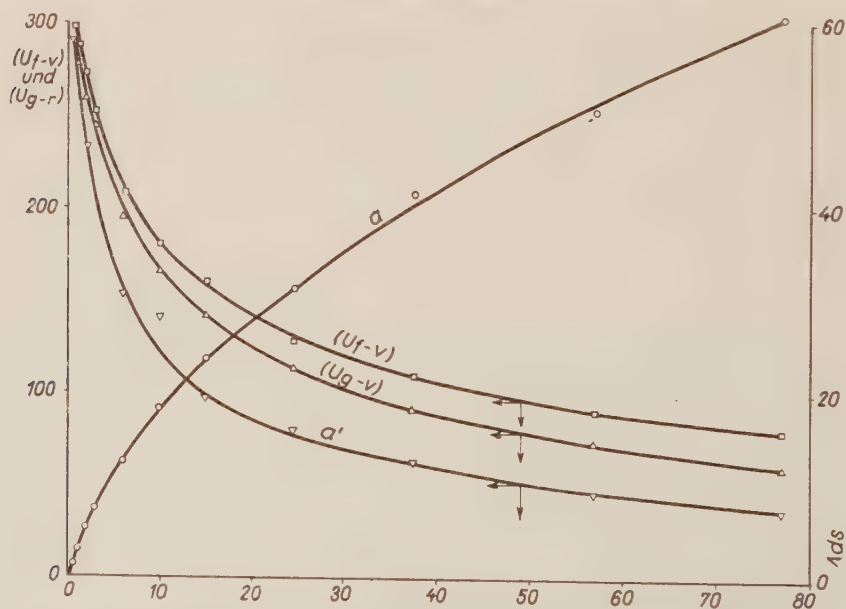


Abb. 12. Dynamische Isotherme des Äthans (a), deren berechnete Differentialkurve (a') und die gemessene (U_{g-v}) Funktion

Adsorbens m_b : 0,2789 g Aktivkohle, Adsorbens m_a : 0,5585 g Aktivkohle, $m_b/m_a = 0,2789/0,5585 = 0,499$. Ads. = adsorbierte Äthanmenge, ml/g

front des, die Adsorptionskolonne verlassenden Adsorbats nicht mehr mit seiner originalen Konzentration c identisch ist. Eine merkliche Erniedrigung der Konzentration ist nach unserer Annahme insbesondere in dem Falle zu erwarten, wenn es sich um ein polymolekulares Adsorbat handelt, und wenn es demzufolge zu der Ausbildung einer nicht zusammenhängenden, inselartigen Phase kommt.

Die Erniedrigung der Konzentration der Wellenfront wurde auch experimentell bestätigt. Wurde m_b stets mit Äthan—Luft-Gemischen derselben Konzentration gesättigt, und wurde das Verhältnis m_b/m_a bei gleichbleibendem m_a variiert, so nahmen die zur maximalen Konzentration gehörenden interferometrischen TT -Werte proportional zur Abnahme von m_b/m_a ab.

Die durch die Konzentrationsabnahme bedingte Zunahme von $U_g - v$ könnte erst dann berechnet werden, wenn die Änderung der Wellenfrontkonzentration in Abhängigkeit von x bekannt wäre. Betrachten wir diese Funktion als linear, so kann eine Annäherungsrechnung auf Grund der folgenden Überlegungen vorgenommen werden.

Aus (2) erhalten wir :

$$\left(\frac{\partial t}{\partial x} \right)_c \cdot \frac{wL_a}{m_a} = a'(c) + v \quad (15)$$

wobei durch L_a die Kolonnenlänge, die von der Wellenfront durchschritten, und durch c die Konzentration der Wellenfront bezeichnet wird. Da

$$\delta U_a = \frac{w \cdot \delta t}{m_a},$$

so folgt

$$L_a \left(\frac{\partial U_a}{\partial x} \right)_c = a'(c) + v. \quad (16)$$

Infolge der Konzentrationserniedrigung der Wellenfront während der Elution :

$$\left(\frac{\partial U_a}{\partial x} \right)_c^{x=L_a} \neq \frac{U_g(c)}{L_a}$$

und somit

$$U_g(c) \neq a'(c) + v$$

Gl. (16) muß daher nach vorheriger Umformung integriert werden.

$$\left(\frac{\partial U_a}{\partial x} \right)_c = \left(\frac{\partial U_a}{\partial c} \right)_x \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_t \quad (17)$$

Wird eine lineare Abnahme vorausgesetzt die bereits im Punkte $x = 0$ beginnt, so folgt

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right) = -\frac{c_k - c_v}{L_a} \quad (18)$$

wo c_k die Anfangskonzentration der Wellenfront und c_v diejenige Konzentration bedeutet, bei welcher die Wellenfront des Adsorbats den Adsorber verläßt. Werden (17) und (18) in Gl. (16) substituiert, so erhalten wir :

$$\left(\frac{\partial U_a}{\partial c}\right) = \frac{1}{c_k - c_v} \cdot (a'(c) + v).$$

Durch Integration im Intervall $c_k - c_v$ erhalten wir :

$$\int_{c_k}^{c_v} \left(\frac{\partial U_a}{\partial c}\right) dc = \frac{1}{c_k - c_v} \int_{c_v}^{c_k} (a'(c) + v) dc.$$

Da $U_a(c_k) = 0$, so folgt

$$U_a(c_v) = \frac{a(c_k) - a(c_v)}{c_k - c_v} + v \quad (19)$$

wo $U_a(c_v)$ den infolge der Konzentrationsabnahme erhöhten Wert von U_g bedeutet. Beginnt die lineare Abnahme nicht bei $x = 0$, sondern bei $x = x_a$, so erhalten wir :

$$U_a(c_v) = \frac{L_a - x_a}{L_a} \cdot \left(\frac{a(c_k) - a(c_v)}{c_k - c_v} + v\right). \quad (20)$$

Die Verwendbarkeit dieser Gleichungen wurde experimentell kontrolliert. In der Tabelle II wurden die bei $m_b/m_a = 0,499$ gemessenen $U_g - v$ Werte mit den aus Gl. (19) berechneten Werten von $U_a(c_v)$ sowie mit den entsprechenden Differentialquotienten der Isotherme verglichen. Die c_i -Konzentrationen wurden aus den maximalen TT -Werten berechnet.

Wie aus Tabelle II hervorgeht, werden die infolge der Konzentrationsabnahme erhöhten U_g Werte mit ziemlich guter Annäherung erhalten. Es kann daher angenommen werden, daß bei dem Verhältnis $m/m_a \approx 0,499$ die Konzentrationsabnahme nicht so bedeutend war, daß die Annahme einer linearen Änderung einen wesentlichen Fehler hätte verursachen können. Nach Ausweis der Tabelle II sind die bis zu einer Konzentration von 3% berechneten Werte von $U_a(c_v)$ den gemessenen Werten bedeutend überlegen, da doch die Konzentrationsabnahme erst von einem gewissen $x = x_a$ erfolgte. Im Intervall der geringen Konzentrationen kann daher die Zunahme von $U_g - v$ während der Elution, unabhängig von dem Werte des Verhältnisses m/m_a , vernachlässigt werden (siehe

Tabelle II

Prozentuale Zusammen- setzung der Äthan—Luft- Gemische	$U_a(c_v)$, auf Grund von Gl. (19) berechnet ml/ m_a ,	U_g-v gemessen, ml/ m_a	$a'(c)$
1,09	951	277	270
2,01	292	249	238
2,98	225	235	198
5,99	173	195	153
10,0	155	166	132
14,9	138	142	99
24,5	102	114	79
37,7	97	92	61
56,8	7	73	44
76,8	71	65	39

auch Abb. 11 und 12). Die theoretischen Folgerungen, ohne die Diffusion berachtet zu haben, erwiesen sich daher auch als unmittelbar verwendbar. Dieser Umstand ist besonders hinsichtlich der Chromatographie der Erdgase von Bedeutung, da in diesen Gasen das Äthan, Propan, n- und i-Butan in der Regel in geringen Konzentrationen vorhanden sind, während die Isotherme des in größter Konzentration gegenwärtigen Methans bei 25° C beinahe durchwegs linear verläuft. Aus der Tabelle II ist auch ersichtlich, daß bei den höheren Konzentrationen der Wert von $a(c)$ dem gemessenen oder berechneten Wert von $U_g(c)-v$ wesentlich unterlegen ist. Wird dies vom Gesichtspunkt der Abtrennbarkeit der beiden Gase ins Auge gefaßt [siehe die Ungleichungen (13) und (14)], so können wir feststellen, daß die Abtrennbarkeit der Gasgemische höherer Konzentration infolge der konzentrationserniedrigenden Wirkungen der Diffusion und der während der Elution eintretenden übrigen Vorgänge bis zu einem gewissen Grade erhöht werden kann.

In Abb. 13 wurden die theoretisch berechneten und die bei dem optimalen Verhältnis m/m_a experimentell gemessenen $c-U_A$ Chromatogrammkurven miteinander verglichen.

Mit vollen Linien wurden die berechneten Konzentrationsverteilungskurven dargestellt. Wie aus der Abb. 13 ersichtlich ist, werden die gemessenen Funktionen von den theoretischen Chromatogrammkurven, trotz der durch die Diffusion bedingten Abweichungen, ziemlich gut angenähert, wobei die absteigenden Äste der gemessenen Funktionen allerdings länger als die berechneten sind. Dies kommt nach TURKELTAUB dadurch zustande, daß der an dem Adsorbens immer vorhandene adsorbierte Wasserdampf durch die Wellenfront des Adsorbats (Äthan) vertrieben wird, und so schreiten die mehr nach rückwärts liegenden Fronten durch einen einigermaßen aktiver gewordenen Adsor-

bens hindurch. Die die berechnete übertreffende Verlängerung des absteigenden Astes tritt immer ein, insbesondere wenn das Adsorbat eine ziemlich hohe Energie besitzt. Dieser Umstand muß auch bei der Anwendung der Gl. (13) und (14) in Rücksicht genommen werden, d. h. es muß mit einem um etwa 10–15% höheren Betrag als der des theoretischen $(U_H - v)_1$ Wertes gerechnet werden. In den meisten Fällen kann jedoch die nach dem HENRYschen Koeffizienten

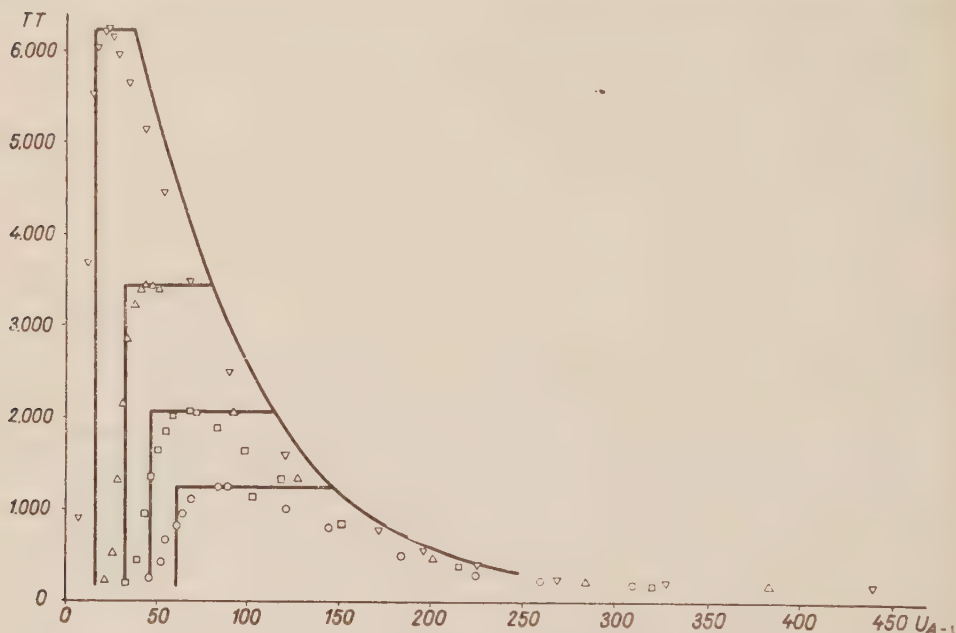


Abb. 13. Vergleich der theoretisch berechneten und der bei $m_b/m_a = 1,125$ experimentell gemessenen $C-U_a$ Chromatogrammkurven des Äthans

- ○ ○ Äthan—Luft-Gemisch mit 5,09% Äthangehalt
- □ □ Äthan—Luft-Gemisch mit 9,91% Äthangehalt
- △ △ △ Äthan—Luft-Gemisch mit 20,05% Äthangehalt
- ▽ ▽ ▽ Äthan—Luft-Gemisch mit 49,4% Äthangehalt

desorbierte Menge des Adsorbats im Vergleich mit der Gesamtmenge des Adsorbats vernachlässigt werden.

Im Falle einer linearen Isotherme (z. B. Methan bei 25°C an Aktivkohle) artet das prinzipiell rechteckige Chromatogramm infolge der Diffusion in eine normale GAUSSsche Kurve aus. Nach unserer Erfahrung werden die berechneten $(U_H - v) \cdot m_c/m_A$; $U_H - v$ bzw. $U_H - v$; $(U_H - v) \cdot m_A/m_a$ Werte — von dem Verhältnis m_b/m_a unabhängig — mit einer guten Annäherung durch die $U_A - v$ bzw. $U_a - v$ Werte erhalten, die zu den Integrationsmitten der auf- und absteigenden Äste der gaussartigen Chromatogramme gehören. Aus diesem experimentellen Befund kann gefolgert werden, daß bei den Adsorbenten geringer Adsorptionsenergie — im Einklang mit der bei der Ableitung der prinzipiellen Zusammen-

hänge angewandten Annahme — auch die Desorption momentan vor sich gehen kann, da doch die prinzipielle »Rechteckkonzentration« ausschließlich unter der Wirkung der Diffusion in eine normale GAUSSsche Kurve ausartet.

Zwischen den aus den Isothermen berechneten und den gemessenen Werten können gleiche Abweichungen auch dann erwartet werden, wenn die Adsorptionsenergie des Eluens größer als die der zu bestimmenden Gaskomponente

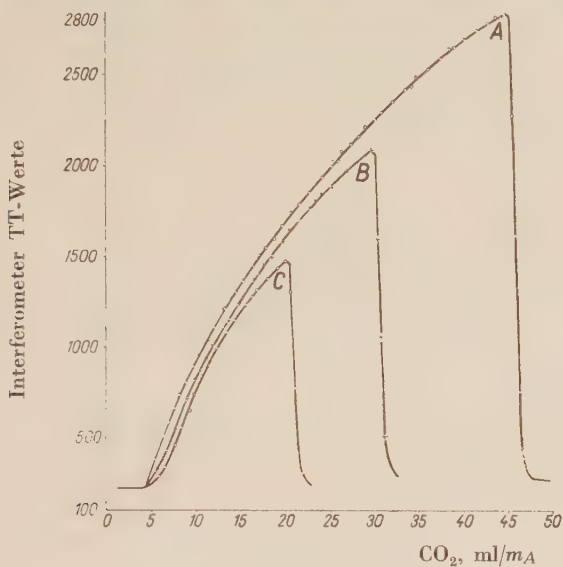


Abb. 14. Stickstoffchromatogramme

ist. Wie bereits erwähnt, konnten wir den prinzipiell zu erwartenden Chromatogrammtyp auch experimentell bestätigen: Die Adsorbensmenge m_b (Aktivkohle) wurde mit Stickstoff—Kohlendioxyd-Gemischen verschiedener Konzentration gesättigt, sodann über eine mit reiner Kohlensäure gesättigte Adsorbensmenge m_a mit Kohlendioxyd eluiert. In Abb. 14 wurden die mittels des Interferometers gemessenen Stickstoffchromatogramme, die von gleicher Typ wie die prinzipiellen Kurven sind, dargestellt.

Die durch die Adsorptionsenergie des Eluens auf die Trennbarkeit ausgeübte Wirkung wurde an dem Beispiel des Heliums und des Wasserstoffs untersucht. Es wurde nachgewiesen, daß der Wasserstoff und das Helium über eine 120 cm lange, mit Nuxit AL Aktivkohle von 7 mm Durchmesser gefüllte und durch Trockeneis gekühlte Kolonne mit Hilfe von Luftelution voneinander vollständig abgetrennt werden konnten, während die Elution mittels Kohlensäure ohne Erfolg blieb. Dieser Befund kann auf Grund der im theoretischen Teil mitgeteilten Erörterungen darauf zurückgeführt werden, daß die Aktivkohle infolge der hohen Adsorptionsenergie der Kohlensäure von dieser bei einer Temperatur von -60 bis -70°C vollständig gesättigt wird (der Differential-

quotient der Kohlensäureisotherme von -60°C verschwindet bei der 100%igen CO_2 -Konzentration), und so verlassen das Helium und Wasserstoff, nach dem Durchlaufen einer dem Totraum entsprechenden Menge Kohlensäure, unadsorbiert miteinander den Adsorber. In dieser Weise tritt die Rolle des Eluens als eines wichtigen Faktors der Abtrennbarkeit klar hervor.

Es kann zusammenfassend festgestellt werden, daß die Daten der Elutionsgaschromatographie auf Grund der Adsorptionsisothermen mathematisch einfach und übersichtlich gedeutet und berechnet werden können. Ein Nachteil der Adsorptionstheorie besteht allerdings darin, daß sie bei den Adsorbaten mit hoher Adsorptionsenergie, wegen der Vernachlässigung der Diffusion und der Kinetik der Adsorption, lediglich einen Annäherungscharakter besitzt.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde ein einheitliches und übersichtliches Bild über die die Adsorptionstheorie der Elutions- und der frontalen Gaschromatographie gegeben. Die wichtigeren Feststellungen sind folgende:

a) Die Beziehung zwischen der frontalen und Elutionsgaschromatographie wird durch folgende Gleichung gegeben:

$$\int_0^c (U_g - v) dc = (U_f(c) - v) \cdot c,$$

wobei

$$U_g(c) = \left(\frac{V_{\max}}{m_a} \right)_c;$$

V_{\max} bedeutet dasjenige Volumen des inerten Eluens, bei welchem die Wellenfront des Adsorbats den Adsorber verläßt; m_a bedeutet die Adsorbensmenge, durch die die Wellenfront des Adsorbats während der Elution ohne Konzentrationserniedrigung hindurchwandert; v bedeutet den Totraum; $U_f(c)$ bedeutet die Menge des Gaskgemisches von der Konzentration c (in ml g Dimension), bei der im Laufe der frontalen Chromatographie der Durchbruch eintritt.

b) Im Falle der Elution ist der absteigende Ast der Chromatogrammkurven der inversen Funktion des Differentialkurve der Isotherme gleich. Das Chromatogramm kann auf diese Weise aus der Isotherme konstruiert werden.

c) Die Bedingung der Trennbarkeit zweier Gase wurde durch folgende Ungleichung formuliert:

$$(U_H - v)_I < \frac{m_a}{m_A}(c)_{II},$$

wobei $(U_H - v)_I$ den HENRYschen Koeffizienten der Isotherme der schwächer adsorbierbaren Komponente bedeutet; $a'(c)_{II}$ bedeutet den Differentialquotienten an der Stelle c der Isotherme der stärker adsorbierbaren Komponente; m_A bedeutet die Gesamtmenge des Adsorbens.

d) Ist die Adsorptionsenergie des Eluens größer als die der zu eluierenden Gaskomponente, so kann die Chromatogrammkurve der Komponente aus der Isotherme des Eluens berechnet werden. Der aufsteigende Ast der Chromatogrammkurve neigt sich nach einem von unten konvexen, langgestreckten Anstieg steil auf die Abszissenachse zu.

e) Infolge der Diffusion und der nicht momentanen Ausbildung des Adsorptionsgleichgewichtes werden oft Abweichungen zwischen den gemessenen und berechneten Werten gefunden. Diese Abweichungen wurden mit Hilfe von Annäherungsrechnungen in Betracht gezogen.

LITERATUR

1. J. N. WILSON: J. Am. Chem. Soc. **62**, 2859 (1940).
2. D. DE VAULT: J. Am. Chem. Soc. **65**, 532 (1943).
3. N. M. TURKELTAUB: Z. Anal. Chem. **5**, 200 (1950).
4. A. A. ZUCHOVICKIJ, N. M. TURKELTAUB, T. V. GEORGIEVSKAJA: Докл. Акад. Наук (Ber. Akad. Wiss. SSSR) **92**, 987 (1953).
5. A. A. ZUCHOVICKIJ, N. M. TURKELTAUB, V. A. SOKOLOV: Докл. Акад. Наук (Ber. Akad. Wiss. SSSR) **88**, 859 (1953).
6. A. J. P. MARTIN, R. L. M. SYNGE: Biochem. J. **35**, 1358 (1941).
7. S. W. MAYER, E. R. TOMPKINS: J. Am. Chem. Soc., **69**, 2866 (1947).
8. E. GLUECKAUF, K. H. BARKER, G. P. KITT: Faraday Soc. Discussions, 199 (1949).
9. J. JANAK: Chem. listy, **47**, 817 (1953).
10. G. SCHAY, GY. SZÉKELY: Acta Chim. Hung. **5**, 167 (1955).
11. D. H. JAMES, C. S. G. PHILLIPS: J. Amer. Chem. Soc. **76**, 1066 (1954).

AN ADSORPTION THEORY OF GAS CHROMATOGRAPHY

L. GRÁF and J. TÓTH

(Scientific Laboratory of Natural Oil Mining Service, Nagykanizsa)

Received October 20, 1956

Summary

A uniform and clear aspect of the adsorption of the elution and frontal gas chromatography theory is given. The essential statements of the authors are as follows.

a) The correlation between elution and frontal gas chromatography is given by the equation

$$\int_0^c (U_g - v) dc = [U_f(c) - v] \cdot c$$

where

$$U_g(c) = \left(\frac{V_{\max}}{m_a} \right)_c$$

V_{\max} is the volume of inert eluting agent, at which the front line of adsorptive leaves the adsorbent, m_a the quantity of adsorbent passed by the front line of adsorptive during elution, without decrease of concentration, v the dead space, $U_f(c)$ the quantity of gas mixture of concentration c (expressed as milliliters per grams) at which breakthrough appears in the course of frontal gas chromatography.

b) In the case of elution the descendent line of chromatograms proved identical with the inversed function of the differential quotient of the isotherm. On the basis of this the chromatogram may be established from the isotherm.

c) The conditions determining the possibility of separation of two gases by the use of elution are given by the inequality

$$(U_H - v)_I < \frac{m_a}{m_A} \cdot a'(c)_{II}$$

where $(U_H - v)_I$ is the HENRY coefficient of the poorer adsorbed component, $a'(c)_{II}$ the differential quotient of the isotherm of the better adsorbed component at point c , and m_A the total quantity of adsorbent.

d) When the adsorption energy of the eluting agent exceeds that of the gas component to be eluted, the chromatogram of the component may be calculated from the isotherm of the eluting agent. The ascendent line of the chromatogram curves in this case, subsequent to an elongated rise of a convex shape from below, abruptly against the abscissa axis.

e) Owing to the non-momentaneous formation of the diffusion and of the adsorption equilibrium, the measured and the calculated values often diverge. Deviations may be considered by approximative computations.

ОБ АДсорПЦИОННОМ ПОНИМАНИИ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Л. ГРАФ и Й. ТОТ

(Научно-исследовательская лаборатория нефтяной промышленности, г. Надьканижа.)

Поступило 20. октября 1956 г.

Резюме

Авторы приводят общую и обозримую картину для адсорпционного понимания элюционной и фронтальной газовой хроматографии. Важнейшие их установления следующие:

а) Связь между элюционной и фронтальной газовой хроматографией определяется следующим уравнением:

$$\int_0^c (U_g - v) dc = [U_f(c) - v] \cdot c$$

где

$$U_g(c) = \left(\frac{V_{\max}}{m_a} \right)_c$$

V_{\max} = объем инертного растворителя, при котором передовой фронт поглощающегося компонента отделяется от адсорбента; m_a — количество адсорбента, через которое проходит передовой фронт поглощающегося вещества в процессе элюции без падения концентрации; v = холостой объем; $U_f(c)$ = количество [в мл/г] газовой смеси концентрацией c , при котором происходит прорыв в процессе фронтальной хроматографии.

б) В случае элюции нисходящий участок хроматографической кривой идентичен обратной функции производной изотермы. Исходя из этого, из изотермы можно построить хроматограмму.

в) Предпосылку разделимости двух газов путем элюции, авторы сформулировали неравенством:

$$(U_H - v)_I < \frac{m_a}{m_A} \cdot a'(c)_{II}$$

где $(U_H - v)_I$ = коэффициент Генри изотермы более слабо адсорбирующегося компонента; $a'(c)_{II}$ = взятая на месте c производная изотермы лучше адсорбирующегося компонента; m_A = общее количество адсорбента.

г) Если адсорпционная энергия растворителя превышает таковую элюируемого газового компонента, тогда хроматографическую кривую компонента можно рассчитать из изотермы растворителя. Восходящий участок хроматографической кривой после выпуклого, вытянутого подъема снизу сдвигается круто к оси абсциссе.

д) Вследствие не мгновенного установления диффузии и адсорпционного равновесия, часто имеется расхождение между измеренными и расчетными данными. Эти расхождения авторы учли при помощи приблизительных расчетов.

Dr. László GRÁF }
József TÓTH } Nagykanizsa, Vár u. 8.

ÜBER DEN WANDERUNGSMECHANISMUS DER WASSERSTOFF- UND HYDROXYLIONEN, I.

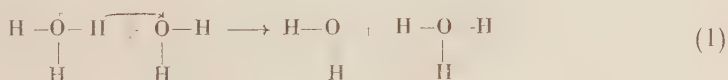
LEITFÄHIGKEIT VON SALZSÄURE, KALIUMHYDROXYD UND
KALIUMCHLORID UND DEREN VISKOSITÄT IN METHANOL—
WASSERGEMISCHEN BEI 5° UND 25°

T. ERDEY-GRÚZ, E. KUGLER und A. REICH

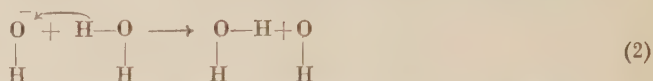
(Institut für physikalische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 14. Januar 1957.

Die Beweglichkeit der Ionen in wässrigen Lösungen bei 25° C hat im allgemeinen Werte zwischen 30 und 80 Leitfähigkeitseinheiten. Die Beweglichkeiten der Wasserstoff- und Hydroxylionen sind jedoch wesentlich größer: 350 bzw. 198. Wollten wir annehmen, daß die Wanderung dieser Ionen annähernd nach den Gesetzen der Hydrodynamik als eine Bewegung von Kugeln mit großer Reibung in Flüssigkeiten vor sich geht, welche Annahme für die übrigen Ionen annähernd in der Tat gilt, so müßten die Ionenradien nach dem STOKESschen Gesetz $r_{\text{H}} = 0,2 \text{ \AA}$ bzw. $r_{\text{OH}^-} = 0,4 \text{ \AA}$ betragen. Dies sind jedoch unreal geringe Werte, da doch die Radien der übrigen Ionen in wässriger Lösung, auf Grund des STOKESSchen Gesetzes berechnet, 3–5 Å betragen, welche Werte — die Wirkung der Hydratation mit in Betracht gezogen — mit den auf anderen Wegen bestimmten Werten gut übereinstimmen. Da das »Wasserstoffion« (d. h. Proton) in der wässrigen Lösung in Wirklichkeit in der Form von Hydroxoniumion, H_3O^+ bzw. von $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$, vorhanden ist, kann der Radius des »Wasserstoffions« von den Radien der übrigen kleinen Ionen ebenso wenig abweichen wie der des Hydroxylions. Die anomal hohen Leitfähigkeiten des »Wasserstoffions« und des Hydroxylions bzw. die der Leitfähigkeit proportionalen Beweglichkeiten dieser Ionen sprechen daher — neben den übrigen charakteristischen Eigenschaften [1] — dafür, daß die »Wasserstoff- und Hydroxylionen neben ihrer unter der Wirkung des elektrischen Kraftfeldes eintretenden und annähernd den Gesetzen der Hydrodynamik gehorchenden Wanderung die Elektrizität auch auf einem anderen Wege befördern. Diese zusätzliche Leitung der Elektrizität kommt nach unseren heutigen Kenntnissen dadurch zustande, daß ein Proton von dem Hydroxoniumion auf ein benachbartes Wassermolekül übertritt, was durch die folgende Bruttogleichung schematisch angedeutet werden kann:

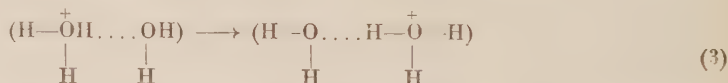


In anderen hydroxylhaltigen Lösungsmitteln kommen ähnliche Protonenübergänge durch die Vermittlung von Alkoxoniumionen (ROH_2^+) zustande. Was die Stromleitung der Hydroxylionen betrifft, so übergeht ein Proton vom Wassermolekül auf das Hydroxylion:



Diese Protonenübergänge wiederholen sich ununterbrochen in der Richtung des Kraftfeldes, wodurch die Ladungsverschiebung mit einer wesentlich höheren Geschwindigkeit vor sich geht, als wenn die Ionen ihre Stellen lediglich durch eine hydrodynamische Wanderung änderten. Durch die Protonenübergänge von den Ionen auf die Lösungsmittelmoleküle bzw. von den Lösungsmittelmolekülen auf die Ionen wird daher die experimentell meßbare Leitfähigkeit bzw. die scheinbare Ionenbeweglichkeit erhöht. Durch die Formeln (1) und (2) wird natürlich nur der Bruttovorgang angedeutet, während die Protonenübergänge in der Wirklichkeit in mehreren Stufen und auf verschiedenen Wegen erfolgen können, hierbei spielen auch die Struktureigenschaften des Lösungsmittels eine wesentliche Rolle.

Bezüglich des Mechanismus der anomalen Leitfähigkeit wurden auf Grund des obigen Grundprinzips mehrere Theorien aufgestellt [2], jedoch keine von ihnen konnte eine in jeder Hinsicht eindeutige Erklärung der Erscheinungen geben. In ziemlich guter Übereinstimmung mit den bisher bekannten Tatsachen, doch in ihren Einzelheiten nicht eindeutig, ist die Theorie von GIERER und WIRTZ [3], nach welcher der Protonenübergang nicht zwischen unabhängigen und voneinander separierten Molekülen und Ionen erfolgt, vielmehr geht der Vorgang innerhalb eines Komplexes, bestehend aus durch Wasserstoffbrücken miteinander verbundenen Wassermolekülen, in der Weise vor sich, daß die kovalente Bindung eines Protons des in den Komplex eingebauten Hydroxoniumions in eine Wasserstoffbrücke übergeht, und so wird ein ursprünglich durch eine Wasserstoffbrücke verknüpft Wassermolekül durch das Proton in ein Hydroxoniumion übergeführt:



Zwischen den benachbarten Wassermolekülen kommen ununterbrochen Wasserstoffbrücken zustande (wodurch Assoziate gebildet werden), andererseits werden sie in stetem Wechsel auch gelöst. An der Bildung und Auflösung dieser Assoziate nehmen die Hydroxoniumionen in derselben Weise wie die Wassermoleküle teil. Das elektrische Kraftfeld wirkt auf diesen Vorgang orientierend. In Richtung des Kraftfeldes knüpfen sich an der einen Seite mehr H_3O^+ -Ionen an die Komplexe an und lösen sich an der anderen Seite mehr H_3O^+ -Ionen ab,

als in der anderen Richtung. Entspricht dieser Mechanismus der Wirklichkeit, so besteht der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang entweder in der Bildung der Wasserstoffbrücken oder aber in dem Übergang des Protons über diese Brücke. Die Theorie von GIERER und WIRTZ bietet jedoch keine Möglichkeit dies zu entscheiden.

Der Mechanismus des Protonenübergangs wurde neulich in Verbindung mit der Leitfähigkeit der Wasserstoff- bzw. Hydroxylionen von CONWAY, BOCKRIS und LINTON [4] einer eingehenden theoretischen Untersuchung unterzogen. Es wurden mehrere, verschiedenen Mechanismen entsprechende Geschwindigkeiten berechnet und hierbei gelangten die vorgenannten Autoren zu dem Ergebnis, daß der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang aus derjenigen Verdrehung der in der inneren Solvathülle befindlichen Lösungsmittelmoleküle (als Dipole) besteht, die zur Ermöglichung eines kontinuierlichen Protonenübergangs erfordert wird. (Nach dem Protonenübergang ist nämlich die Orientierung der benachbarten Wassermoleküle ungünstig, sie kommen erst nach einer entsprechenden Verdrehung wieder in eine Lage, die den folgenden Protonenübergang ermöglicht.) Verglichen mit dieser Verdrehungsgeschwindigkeit der Lösungsmittelmoleküle ist der Protonenübergang selbst über die die benachbarten Wassermoleküle verbindende Wasserstoffbrücke ein verhältnismäßig rasch vor sich gehender Vorgang. Obschon durch diese Theorie viele Fragen geklärt werden, reichen die bisnun zur Verfügung stehenden experimentellen Daten zur eindeutigen Feststellung der Richtigkeit der Theorie nicht aus.

Im Sinne der Theorien der anomalen Leitfähigkeit werden durch den Protonenübergang nur vorübergehend H_3O^+ -Ionen gebildet. Es taucht daher die Frage auf, welchen Anteil die hydrodynamische Wanderung dieser Ionen unter der Wirkung des elektrischen Kraftfeldes an der Leitfähigkeit hat. Der Protonenübergang beansprucht eine Zeitdauer von etwa 10^{-14} sec., während die durchschnittliche Lebensdauer der H_3O^+ -Ionen etwa eine Größenordnung von 10^{-11} — 10^{-12} sec. beträgt [3, 4]. Die hydrodynamischen Berechnungen ergeben ferner, daß für ein ruhendes H_3O^+ -Ion, um eine der Feldstärke entsprechende Geschwindigkeit zu erreichen, eine Zeitdauer von der Größenordnung 10^{-14} sec. genügt [3]. Das Proton verbringt daher den überwiegenden Teil seiner Lebensdauer (etwa 99%) an ein Wassermolekül gebunden, der Übergang selbst erfordert lediglich einen äußerst geringen Teil der Zeit, und die H_3O^+ -Ionen nehmen ohne beträchtliche Relaxation an der Leitung der Elektrizität teil. Die experimentell bestimmte Leitfähigkeit (bzw. die scheinbare Beweglichkeit) setzt sich daher aus zwei Teilen zusammen: aus der hydrodynamischen Wanderung der H_3O^+ -Ionen und aus der durch den Protonenübergang bedingten Verschiebung der Ladung. Auf Grund verschiedener Eigenschaften beurteilt, weicht die hydrodynamische Beweglichkeit des H_3O^+ -Ions von der des K^+ -Ions und die des OH^- -Ions von der des Cl^- -Ions nicht wesentlich ab. Zieht man also von der experimentell bestimmten molaren Leitfähigkeit (bzw. von der schein-

baren Beweglichkeit) des »Wasserstoff«- bzw. des Hydroxylions die des K^+ - bzw. Cl^- -Ions unter denselben Bedingungen ab, so erhält man annähernd die Größe der durch den Protonenübergang bedingten Leitfähigkeit. Beim Vergleich der in den verschiedenen Lösungen gemessenen Daten muß auch die Änderung der Viskosität in Betracht gezogen werden.

Der Wanderungsmechanismus der »Wasserstoff«- und Hydroxylionen ist vom Standpunkte der Diffusion und der Leitfähigkeit der wässrigen und nicht-wässrigen Lösungen gleicherweise wichtig, zur eindeutigen Klärung der Frage reichen jedoch die zur Verfügung stehenden experimentellen Daten nicht aus.

Da nach unserer Meinung die Klärung des Mechanismus der durch den Protonenübergang bedingten elektrischen Leitfähigkeit durch das systematische Studium der Leitfähigkeitsverhältnisse der in Flüssigkeitsgemischen gelösten Säuren und Basen gefördert wird, begannen wir zu untersuchen, wie sich die elektrische Leitfähigkeit bzw. die Beweglichkeit in wässrigen Lösungen ausbildet, wenn die nicht-wässrigen Lösungen der Säuren und Basen in zunehmendem Maße mit Wasser versetzt werden. Auf Grund der in methanolischen Lösungen vorgenommenen Versuche wird über die diesbezüglichen ersten Ergebnisse unserer Untersuchungen im nachstehenden berichtet.

Mit der Leitfähigkeit der methanolischen Lösungen befaßten sich mehrere Autoren [5], und es wurde hierbei festgestellt, daß die Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Wassergehalt in wasserarmen Lösungen ein Minimum aufweist. Dieses Minimum wurde jedoch von den einzelnen Autoren in Lösungen verschiedener Wasserkonzentration beobachtet. Es stehen ferner keine genügend umfassenden, vergleichbaren experimentellen Daten zur Verfügung über die Änderung der Leitfähigkeiten und Viskositäten der HCl -, KOH - und KCl -Lösungen in Abhängigkeit vom Wassergehalt des Lösungsmittels und der Temperatur. Aus diesem Grunde wurden die Leitfähigkeiten und Viskositäten von 0,01n HCl -, KOH - und KCl -Lösungen in Methanol unter vergleichbaren Umständen, bei verschiedenen Wassergehalten und bei Temperaturen von 5° und 25° untersucht.

Versuchsmethode

Um die Erdkapazität und die vagabundierenden Erdströme auszuschalten, wurde die Leitfähigkeit mit einer sorgfältig geschirmten Wechselstrom-WHEATSTONE-Brücke gemessen, deren Dekaden- und Brückenzeigwiderstände induktionsfrei und kapazitätsfrei gewickelt waren. Die Induktivität bzw. Kapazität des Stromkreises wurde mit Hilfe einer Kondensatorserie kompensiert. Als Stromquelle wurde ein Röhrengenerator mit variabler Frequenz und als Nullinstrument ein Kathodenstrahloszilloskop verwendet. Die Messungen wurden mit Wechselstrom von 1200 Hz vorgenommen. Es würde jedoch expe-

rimentell gefunden, daß die Leitfähigkeit der untersuchten Lösungen in dem Intervall von 20—2000 Hz von der Frequenz unabhängig ist. Die Messungen wurden in Abhängigkeit von dem Widerstand der untersuchten Lösungen in drei Leitfähigkeitsgefäßen von verschiedener Kapazität (0,129, 2,150, 9,279 $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$) vorgenommen.

Die Regelung der Temperatur wurde mit Hilfe eines Quecksilberkontaktthermometers gesteuert, das nach der Methode von MOSER und ZMANCZYNSKI [6] stets mild geschüttelt wurde, wodurch eine beträchtliche Verfeinerung der Regelung erreicht werden kann. Als Thermostatflüssigkeit wurde nach dem Vorschlage von JONES und JOSEPHS [7] Transformatorenöl verwendet.

Die Viskositätsmessungen wurden in einem durch einen Ultrathermostat temperierten HÖPPLERSchen Präzisionsviskosimeter durchgeführt.

Die Versuche wurden bei Temperaturen von $25 \pm 0,02$ und $5 \pm 0,05^\circ\text{C}$ vorgenommen. Die Genauigkeit der Leitfähigkeitsmessungen betrug etwa $\pm 0,06$ — $\pm 0,1\%$, die der Viskositätsmessungen $\pm 0,1\%$.

Die verwendeten Stoffe

Zur Herstellung des Leitfähigkeitswassers wurde destilliertes Wasser in einem Jenaer Glasapparat über alkalischem KMnO_4 redestilliert [8]. Das zu den Messungen verwendete Wasser hatte eine spezifische Leitfähigkeit von $1,3\text{—}1,8 \cdot 10^{-6} \text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Das Methanol wurde nach der Methode von LUND und BJERRUM [9] mit Mg und J_2 gereinigt. Das schließlich erhaltene Destillat enthielt etwa 0,02% Wasser. Dieses Lösungsmittel wurde unter Luftausschluß aufbewahrt.

HCl: Das analysenreine Produkt wurde durch Destillation weitergereinigt.

KCl: Zur Entfernung der im analysereinen Produkt vorhandenen Bromidsuren wurde in die Salzlösung Chlor eingeleitet, und das auskristallisierte, filtrierte und gewaschene Salz wurde bei 600°C getrocknet und in einem Vakuumexsikkator aufbewahrt.

KOH: Das analysenreine Produkt wurde unmittelbar verwendet.

Um einer Reaktion mit dem Methanol vorzubeugen, wurden die HCl- und KOH-Lösungen durch Verdünnung aus in eisgekühltem Zustand aufbewahrten konzentrierten alkoholischen bzw. wässrigen Lösungen hergestellt. Die KCl-Lösungen wurden durch unmittelbare Einwage erzeugt.

Der Wassergehalt der Lösungen wurde bis etwa 10% mit dem KARL FISCHERSchen Reagens gemessen [10]. Die Lösungen von höherem Wassergehalt wurden durch direkte Einwage hergestellt.

Versuchsergebnisse

Leitfähigkeit

Die molare Leitfähigkeit der 0,01n methanolischen Lösungen von HCl, KOH und KCl nimmt bei Zusatz von Wasser bei den Temperaturen von 5 und 25°C gleicherweise ab, um bei Erhöhung des Wassergehaltes wieder zuzunehmen (s. Abb. 1). Das Minimum der Leitfähigkeit besitzt jedoch in den HCl-Lösungen einen anderen Charakter als in den KOH- bzw. KCl-Lösungen. Das ziemlich scharfe Minimum der Leitfähigkeit der HCl-Lösungen liegt bei einem verhältnismäßig geringen Wassergehalt (s. Tab. I), in dessen Nähe sich die Viskosität mit dem Wassergehalt monoton ändert (vgl. Tab. IV). Das Minimum der Leitfähigkeit der KOH- und KCl-Lösungen liegt hingegen bei einem wesentlich höherem Wassergehalt, in dessen Nähe die Viskosität ein Maximum aufweist. Die Leitfähigkeit hängt somit offenbar auch mit der Viskosität zusammen. Durch die Erhöhung der Temperatur werden die Leitfähigkeitsminima aller Lösungen gegen den geringeren Wassergehalt verschoben.

Die Leitfähigkeiten der KOH-Lösungen ändern sich, ausgehend von den reinen methanolischen Lösungen, bis zu einem Wassergehalt von etwa 25 Mol%, parallel mit denen der KCl-Lösungen. Bei weiterer Erhöhung des Wassergehaltes

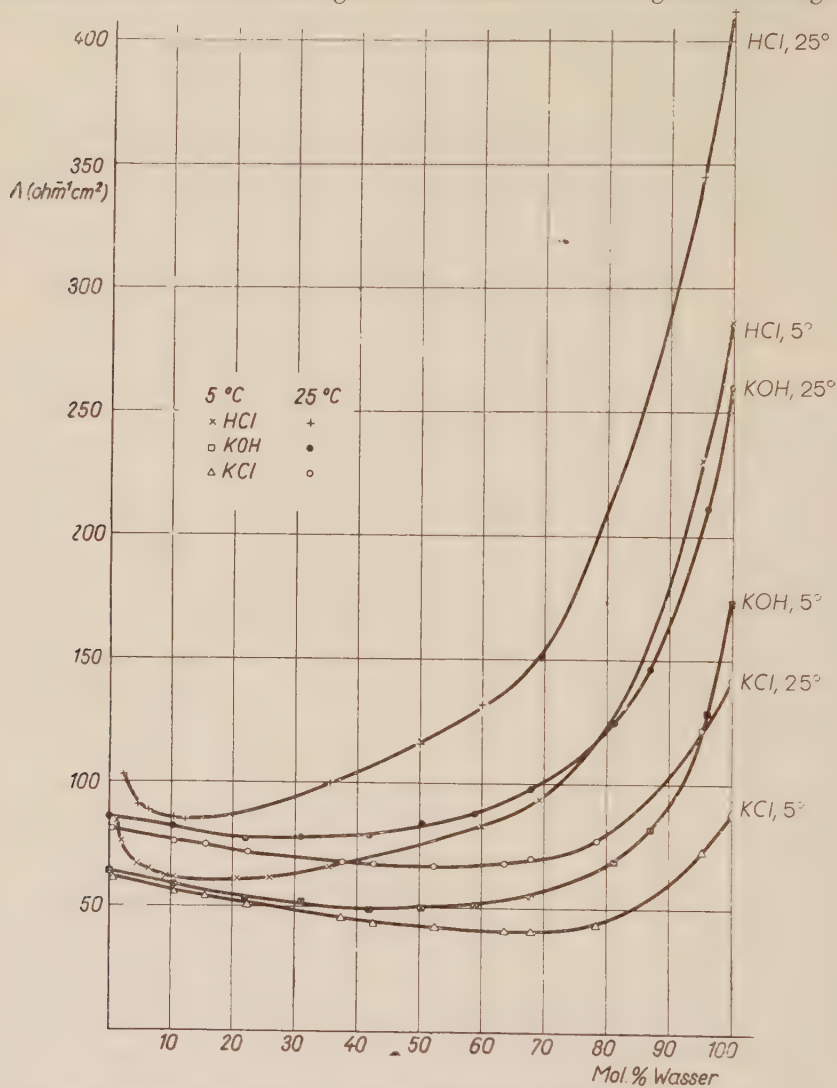


Abb. 1. Molare Leitfähigkeiten der 0,01N methanolischen Lösungen von HCl, KOH und KCl in Abhängigkeit vom Wassergehalt, bei Temperaturen von 5° und 25° C.

nimmt jedoch die Leitfähigkeit der KOH-Lösungen in einem wesentlich größeren Maße zu. Die Differenz ist bei der Temperatur von 25° C wesentlich größer als bei 5° C.

Mit der Zunahme des Wassergehaltes der Lösungen nimmt auch die Wirkung der Temperatur auf die Leitfähigkeit zu, der relative Temperaturkoeff-

fizient $\left(\frac{1}{A} \frac{\Delta A}{\Delta t} \right)$ der Leitfähigkeit weist jedoch bei einem Wassergehalt von etwa 80 Mol% ein Maximum auf (siehe Tab. I und Abb. 3), was in der Nähe des Maximums des Temperaturkoeffizienten der Viskosität liegt.

Tabelle I

Wassergehalt in Mol% der den Maxima bzw. Minima von A , η , $\Delta\eta$, sowie den Maxima und Minima der Temperaturkoeffizienten entsprechenden Lösungen

	t C°	A	$\frac{1}{A} \frac{\Delta A}{\Delta t}$	η	$\frac{1}{\eta} \frac{\Delta \eta}{\Delta t}$	$\Delta\eta$		$\frac{1}{\Delta\eta} \frac{\Delta(\Delta\eta)}{\Delta t}$
						max.	min.	
HCl	5	20%		80%		91%	6%	
			76%		87%			90%
	25	12		75		93	6	
KOH	5	46		80		97		
			81		87			87
	25	34		75		96		
KCl	5	64		80		90		
			84		87			60
	25	54		75		90		

In den Lösungen mittleren Wassergehaltes ändert sich der Temperaturkoeffizient im großen und ganzen linear zur Wasserkonzentration. In den Lösungen von einem Wassergehalt von unter 2 Mol% und über 85 Mol% nimmt der Temperaturkoeffizient steil ab.

Die Differenz zwischen den Leitfähigkeiten von HCl bzw. KOH und KCl (die in der Folge der Kürze halber als Extraleitfähigkeit, Δ_e , bezeichnet wird) ist als Funktion des Wassergehaltes in Abb. 2 dargestellt. Δ_e entstammt einerseits dem verhältnismäßig geringen Unterschied in der hydrodynamischen Beweglichkeit des Hydroxonium- bzw. Alkoxoniumions (H_3O^+ bzw. $CH_3OH_2^+$) und des K^+ -Ions bzw. des OH^- - und des Cl^- -Ions, andererseits aber dem durch den Protonenübergang bedingten Leitungsmechanismus. Die Extraleitfähigkeit des »Wasserstoffions« (Δ_{e, H^+}) weist in einer 10 Mol% Wasser enthaltenden Lösung ein Minimum auf, und nimmt mit der Zunahme des Wasser- bzw. Methanolgehaltes gleicherweise steil zu. Die Extraleitfähigkeit des Hydroxylions (Δ_{e, OH^-}) bleibt bis zu einem Wassergehalt von etwa 25 Mol% praktisch konstant, und nimmt bei der weiteren Zunahme des Wassergehaltes zu, jedoch nicht so rapid wie Δ_{e, H^+} .

Der Temperaturkoeffizient der Extraleitfähigkeit des »Wasserstoffions« (siehe Abb. 3) ist — von den Lösungen mit hohem Wasser- bzw. Methanolge-

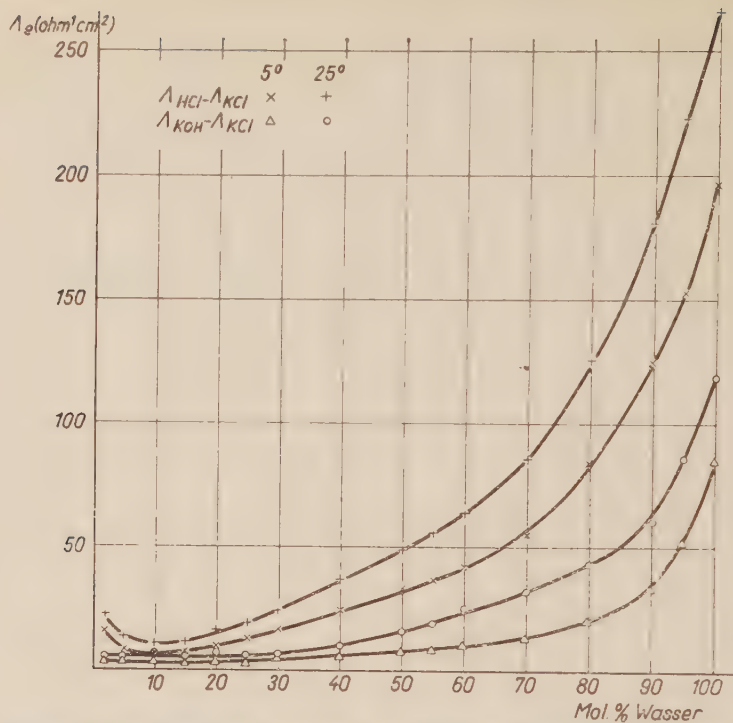


Abb. 2. Extraceitfähigkeiten der Wasserstoff- und Hydroxylionen in Abhängigkeit vom Wassergehalt, bei Temperaturen von 5° und 25° C. Die Messungen wurden in 0,01n methanolischen Lösungen von HCl, KOH und KCl bei verschiedenen Wassergehalten vorgenommen

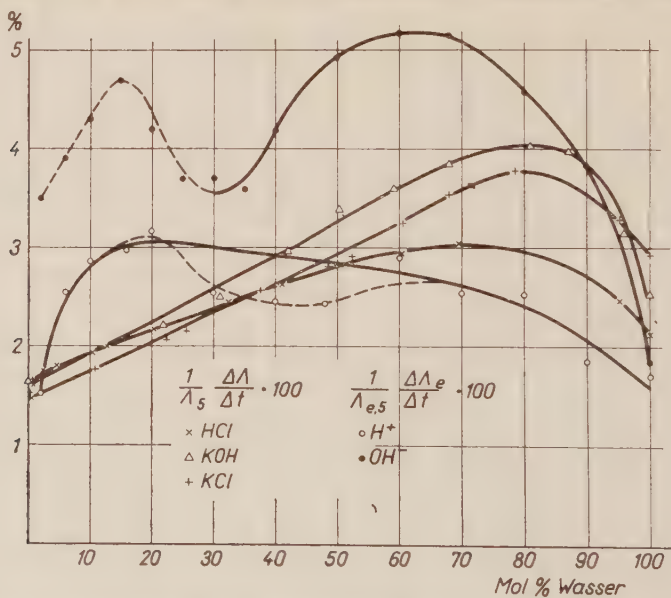


Abb. 3. Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeiten der 0,01n methanolischen Lösungen von HCl, KOH und KCl und der Extraceitfähigkeiten der H- und OH⁻-Ionen in Abhängigkeit vom Wassergehalt

halt abgesehen — größer als der der totalen Leitfähigkeit, und ist in dem Intervall von etwa 15—80 Mol% von dem Wassergehalt annähernd unabhängig. Der Temperaturkoeffizient der Extraleitfähigkeit des Hydroxylions ist sogar dem des »Wasserstoffions« überlegen, nimmt von Lösungen mit einem Wassergehalt von 30 Mol% an zu* (siehe Abb. 3) und durchschreitet hierbei ein Maximum.

Die Abnahme des Temperaturkoeffizienten erfolgt in Lösungen ungefähr desselben Wassergehaltes wie beim Wasserstoffion. Es muß jedoch im Zusammenhang mit den Temperaturkoeffizienten beider Extraleitfähigkeiten bemerkt werden, daß die Zahlenwerte der Temperaturkoeffizienten nur annähernd gelten und daß sie durch mehrere Faktoren beeinflußt werden. Einerseits sind sie nämlich nur aus zwei, voneinander ziemlich weit entfernten Temperaturen entsprechenden Werten berechnet, wobei in diesem Temperaturintervall in den Flüssigkeiten auch strukturelle Veränderungen eintreten können, andererseits wird die Leitfähigkeit der 0,01n Lösungen außer durch die Beweglichkeit in geringem Maße auch durch den Dissoziationsgrad beeinflußt und auch dieser letztere ändert sich mit der Temperatur.

Aus der Änderung der Leitfähigkeit mit der Temperatur kann auch die Aktivierungsenergie der Ionenwanderung (E_A) annähernd berechnet werden. Die aus der Gleichung

$$A = Ae^{-E_A/RT} \quad (4)$$

(wo A eine von der Temperatur unabhängige Konstante darstellt) berechneten Aktivierungsenergien werden in der Abb. 6 dargestellt. Die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeiten der untersuchten drei Elektrolyte nimmt mit dem Wassergehalt zu und erreicht ein Maximum bei einem Wassergehalt von 75—85 Mol%.

Die Aktivierungsenergie der Extraleitfähigkeit des »Wasserstoffions« hat in reinem Wasser bzw. in reinem Methanol den geringsten Wert, sie nimmt mit der Zugabe der zweiten Komponente zu und ist sodann in einem breiten Intervall von dem Wassergehalt unabhängig. Die Realität des in den Lösungen von etwa 15 Mol% Wassergehalt erscheinenden Maximums ist zweifelhaft, bzw. dieses Maximum dürfte kaum mit dem Protonenübergang im Zusammenhange stehen, da doch das »Wasserstoffion« in diesen Lösungen die Stromleitung vorwiegend durch hydrodynamische Wanderung besorgt. Es ist auf ähnliche Gründe zurückzuführen, daß auch die Aktivierungsenergie der Hydroxylionen in Lösungen unter 25–30 Mol% Wassergehalt ohne Bedeutung ist. In Lösungen mit höherem Wassergehalt durchschreitet die Aktivierungsenergie der Extraleitfähigkeit des Hydroxylions — bei einer der rapiden Zunahme der Extraleit-

* In konzentrierteren methanolischen Lösungen wird die Stromleitung praktisch ausschließlich durch die hydrodynamische Wanderung des Hydroxylions bedingt, es kann daher aus der Differenz $A_{2,OH} - A_{KOH} - A_{KCl}$ nicht auf den Vorgang des Protonenübergangs gefolgert werden.

fähigkeit entsprechenden Wasserkonzentration — ein Maximum. Dies weist darauf hin, daß auf dem Gebiete der durch den Protonenübergang bedingten Stromleitung dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt eine äußerst hohe Aktivierungsenergie zukommt.

Viskosität

Die Viskositäten der 0,01n HCl-, KOH- und KCl-Lösungen unterscheiden sich nicht merklich voneinander und durchschreiten in Abhängigkeit von dem Wassergehalt ein Maximum (siehe Abb. 4), das bei 5° C wesentlich höher als

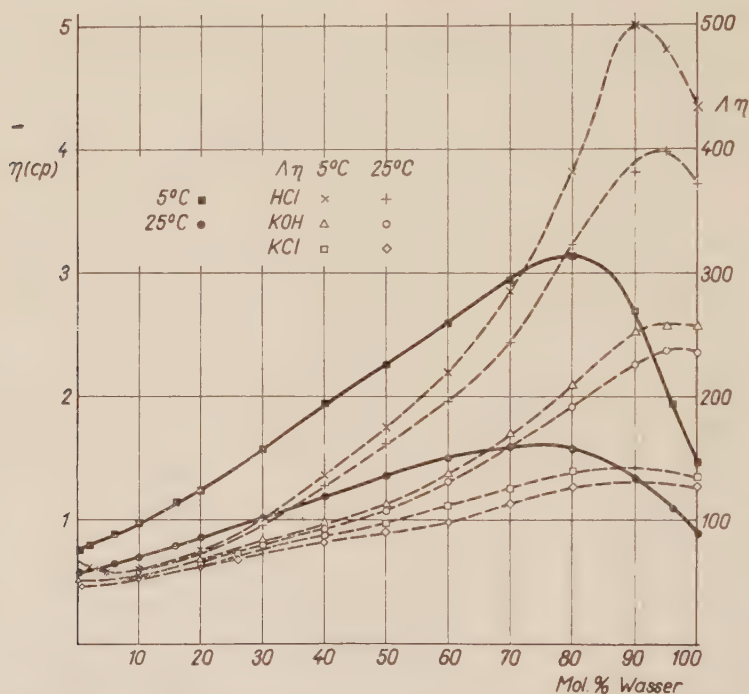


Abb. 4. Viskositäten der 0,01n methanolischen Lösungen von HCl, KOH und KCl bei verschiedenen Wassergehalten (ausgezogene Linien) und Änderung der Produkte $\Delta\eta$ (gestrichelte Linien) in Abhängigkeit vom Wassergehalt, bei Temperaturen von 5° und 25° C

bei 25° C liegt. Der relative Temperaturkoeffizient der Viskosität $\left(\frac{1}{\eta} \frac{\Delta\eta}{\Delta t} \right)$ nimmt in einem breiten Intervall annähernd linear mit dem Wassergehalt zu und besitzt ein Maximum bei ungefähr demselben Wassergehalt wie die Viskosität selbst (siehe Abb. 4 und Tab. I).

Die aus der Gleichung

$$\eta = B e^{\frac{E_\eta}{RT}} \quad (5)$$

(wo B eine Konstante darstellt) berechnete Aktivierungsenergie der Viskosität (E_η) nimmt bis zu einem Wassergehalt von etwa 85 Mol% ebenfalls zu, um über diesem Wert wieder abzunehmen (siehe Abb. 6).

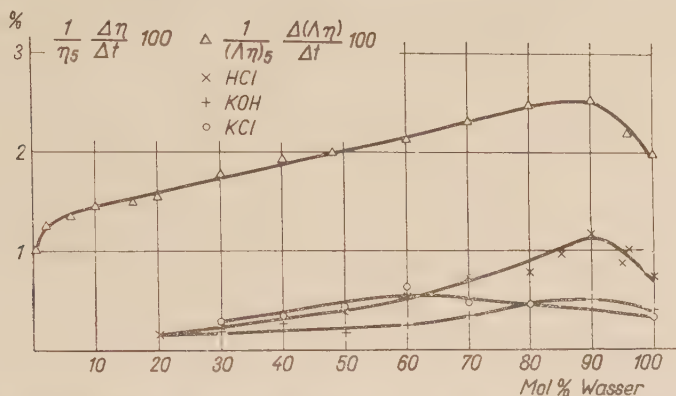


Abb. 5. Temperaturkoeffizienten der Viskosität der 0,01n methanolischen Lösungen verschiedenen Wassergehaltes von HCl, KOH und KCl und der Produkte $\Delta\eta$ in Abhängigkeit vom Wassergehalt

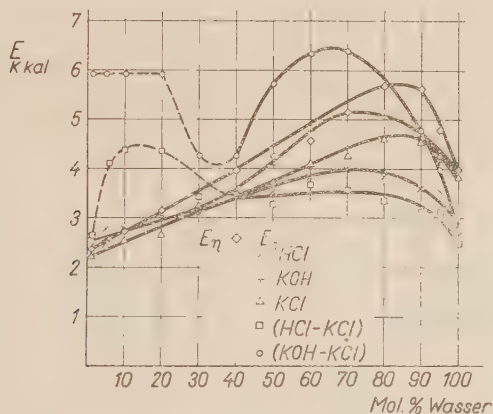


Abb. 6. Änderung der Aktivierungsenergie in Abhängigkeit vom Wassergehalt. Die Aktivierungsenergien wurden aus den bei 5° und 25° C gemessenen Leitfähigkeiten bzw. Viskositäten der 0,01n methanolischen Lösungen verschiedenen Wassergehaltes von HCl, KOH und KCl berechnet

Diskussion der Ergebnisse

In der Literatur wurde bereits früher darauf hingewiesen [11], daß das Minimum der Leitfähigkeit der HCl-Lösungen in Abhängigkeit vom Wassergehalte der methanolischen Lösungen mit der durch Protonenübergang bedingten Stromleitung in Verbindung steht. In reinem Wasser erfolgt neben der hydrodynamischen Wanderung der H_3O^+ -Ionen eine zusätzliche, durch Protonenübergang bedingte Stromleitung, wie es in der Bruttogleichung (1) schematisch angedeutet wird. Obwohl der Mechanismus dieses Vorganges noch umstritten

ist, dürfte mit Sicherheit behauptet werden, daß es durch diesen Vorgang bedingt ist, daß das »Wasserstoffion« eine viel höhere Leitfähigkeit besitzt als die hydrodynamisch gleichartigen K^+ - oder Na^+ -Ionen. In reinem Methanol kommt zu der hydrodynamischen Wanderung der $CH_3OH_2^+$ -Ionen noch eine durch Protonenübergang bedingte Stromleitung hinzu, die durch die folgende Bruttogleichung schematisch angedeutet werden kann:



Demzufolge weist das »Wasserstoffion« auch in methanolischer Lösung eine höhere Leitfähigkeit bzw. Beweglichkeit auf als die ungefähr gleich großen übrigen Kationen, wobei allerdings der Unterschied zwischen den Leitfähigkeiten geringer als in reinem Wasser ist. Dieses unterschiedliche Verhalten ist unter anderem dadurch bedingt, daß in dem $CH_3OH_2^+$ -Ion lediglich zwei übergangsfähige Protonen enthalten sind, während das H_3O^+ -Ion über drei solche Protonen verfügt, wodurch die Wahrscheinlichkeit eines Protonenübergangs in Methanol verglichen mit dem Wasser verringert wird.

Wird eine methanolische HCl-Lösung mit Wasser versetzt, so ändert sich der Leitungsmechanismus. Ungeachtet der noch eindeutig nicht geklärten Frage, durch welchen Teilvorgang des Protonenübergangs die Geschwindigkeit bestimmt wird, soviel steht unbestritten fest, daß das Wasser eine höhere Protonenaffinität besitzt als das Methanol. Die Gleichgewichtskonstante des Vorganges:



beträgt $K = 0,23$ [11], demzufolge der überwiegende Teil der Protonen der gelösten Säure schon in den Lösungen geringen Wassergehaltes in der Form von H_3O^+ -Ionen vorhanden ist. Mit der Zunahme des Wassergehaltes nimmt daher die Konzentration der $CH_3OH_2^+$ -Ionen rapid ab, der Übergang nach Gleichung (6) tritt infolge der geringen Konzentration an $CH_3OH_2^+$ -Ionen schon bei einem verhältnismäßig kleinen Wassergehalt äußerst selten auf und die dadurch bedingte Leitfähigkeit wird äußerst gering. Unter diesen Verhältnissen können die $CH_3OH_2^+$ -Ionen praktisch nicht mehr regeneriert werden, da doch der Vorgang:



aus energetischen Gründen nicht mehr in beträchtlichem Maße stattfinden kann. Der Vorgang (1) kann wiederum infolge der geringen Wasserkonzentration nur selten stattfinden. Die durch den Protonenübergang bedingte Stromleitung wird unter diesen Verhältnissen äußerst gering, und in der Beweglichkeit der »Wasserstoffionen« wird die hydrodynamische Wanderung der H_3O^+ -Ionen überwiegen. Da sich jedoch die hydrodynamische Beweglichkeit der H_3O^+ -Ionen von der der ungefähr gleich großen K^+ -Ionen nicht allzusehr unterscheidet,

so wird unter diesen Umständen die Leitfähigkeit des HCl die des KCl kaum übertreffen. Dieser Zustand entspricht dem flachen Minimum der Leitfähigkeit, das bei einem Wassergehalt von etwa 12 bzw. 20 Mol% zu beobachten ist (siehe Abb. 1). Der geringe Unterschied, der zwischen den Leitfähigkeiten des HCl und des KCl auch hier erhalten bleibt (siehe Abb. 2), ist offenbar auf den Unterschied zwischen den hydrodynamischen Eigenschaften der H_3O^+ - und K^+ -Ionen zurückzuführen, wozu auch noch die verhältnismäßig selten eintretenden Protonenübergänge beitragen dürften.

Erhöht man den Wassergehalt im Vergleich zum Minimum der Leitfähigkeit, so nimmt die Wahrscheinlichkeit für das Zusammentreffen der Hydroxoniumionen und der Wassermoleküle (oder der daraus gebildeten Komplexe) in der Lösung zu, d. h. aber, daß die Anzahl der zum Protonenübergang geeigneten Konstellationen zunimmt, wodurch auch die Rolle des Protonentransfers in der Leitung der Elektrizität erhöht wird. Wird hingegen der Methanolgehalt der Lösung im Vergleich zu dem dem Minimum entsprechenden Zustand erhöht, so nimmt die Konzentration der CH_3OH_2^+ -Ionen zu, die Häufigkeit der für den Vorgang (6) günstigen Konstellationen nimmt ebenfalls zu, und die Leitfähigkeit wird demzufolge erhöht.

Die Leitfähigkeit der KOH-Lösungen ändert sich, von den reinen methanolischen Lösungen ausgehend, bis zu einem Wassergehalt von etwa 25 Mol% parallel mit der der KCl-Lösungen, und dies spricht dafür, daß unter diesen Bedingungen die überwiegende Rolle in der Leitfähigkeit der OH^- -Ionen der hydrodynamischen Wanderung zukommt. Mit Erhöhung des Wassergehaltes der Lösungen werden die Hydroxylionen und Wassermoleküle (bzw. ihre Komplexe) immer häufiger in eine Lage gelangen, die die Teilnahme der Protonenübergänge an der Leitung nach der schematischen Bruttogleichung (2) ermöglicht. Demzufolge nimmt die Leitfähigkeit der Hydroxylionen im Vergleich zu der der Chlorionen wesentlich zu, wodurch die Extraleitfähigkeit erhöht wird (siehe Abb. 2).

Neben der Rolle, die der Häufigkeit und Natur der für den Protonenübergang günstigen Konstellationen in der Änderung der Leitfähigkeit der HCl- und KCl-Lösungen in Abhängigkeit vom Wassergehalte zukommt, spielt auch die Änderung der Viskosität eine bedeutende Rolle. Für die hydrodynamische Wanderung der Ionen gilt annähernd das STOKESSche Gesetz: die Beweglichkeit ist dem Produkt $6\pi\eta r$ umgekehrt proportional (wo r den Radius des wandernden Ions bedeutet). Hieraus folgt, daß das Produkt $A\eta$ im Sinne dieser klassischen Auffassung, unabhängig von der Änderung der Bedingungen, konstant bleiben sollte (sofern auch r konstant bleibt), was sich bekannterweise in vielen Fällen experimentell als richtig erwiesen hat (WALDENSche Regel).

Von reinen methanolischen Salzsäurelösungen ausgehend nimmt das Produkt $A\eta$ nach unseren Versuchen auf Zugabe von Wasser ab (siehe Abb. 4), um bei einem Wassergehalt von etwa 7 Mol% ein flaches Minimum durchschreitend

zuzunehmen und in Lösungen hohen Wassergehaltes ein ziemlich scharfes Maximum durchschreitend wieder abzunehmen. Bis zum Minimum ist das Produkt $\Delta\eta$ in dem untersuchten Intervall von der Temperatur unabhängig; jenseits dieses Minimums besitzt es jedoch einen höheren Wert und auch das Maximum ist schärfer bei einer Temperatur von 5°C (wobei dieses Maximum bei einem etwas geringeren Wassergehalt liegt) als bei der Temperatur von 25°C .

In den reinen methanolischen KOH-Lösungen und in denen mit einem geringen Wassergehalt beträgt das Produkt $\Delta\eta$ annähernd ebensoviel wie in den KCl-Lösungen, es ist unabhängig von der Temperatur und ändert sich nur in geringem Maße bis zu einem Wassergehalt von etwa 10 Mol $\%$. Mit der Zunahme des Wassergehaltes ändert sich der Wert von $\Delta\eta$ in größerem Maße in den KOH-, als in den KCl-Lösungen und durchschreitet bei etwa 96 Mol $\%$ ein flaches Maximum. In all diesen Lösungen liegt der Wert des Produktes $\Delta\eta$ bei 5°C höher als bei 25°C .

Es muß zur Interpretation des Produktes $\Delta\eta$ vor allem darauf hingewiesen werden, daß unter unseren Versuchsbedingungen die Konstanz dieses Produktes — im Gegensatz zu der einfachen Anwendung des STOKESSchen Gesetzes — aus mehreren Gründen nicht erwartet werden kann. Einerseits wird nämlich die im Lösungsmittel ausgebildete kurzstreckige Orientiertheit durch das elektrische Kraftfeld der Ionen gestört, wodurch die Viskosität in der unmittelbaren Nähe der Ionen verringert wird. In größerer Entfernung von den Ionen ist diese Wirkung wesentlich geringer. Andererseits wird durch die Änderung des Lösungsmittels und der Temperatur auch die Natur und das Maß der Solvation beeinflusst, wodurch die Radien der wandernden Ionen verändert werden. Da die Beweglichkeit der Ionen durch die in ihrer unmittelbaren Nähe befindliche Lösungsmittelschicht bedeutend beeinflusst wird, kann infolge der durch die Ionen bewirkte Strukturänderung des Lösungsmittels die Beweglichkeit in einem höheren Maße zunehmen, als es auf Grund der makroskopischen Viskosität erwartet werden könnte.

Bezüglich der störenden Wirkung, die die Ionen auf die Orientiertheit der Lösungsmittelmoleküle ausüben, können aus der Änderung des Produktes $\Delta\eta$ mit der Temperatur einige Schlußfolgerungen gezogen werden. Die Abnahme der Viskosität mit der Erhöhung der Temperatur wird nämlich in den Flüssigkeiten, in denen eine kurzstreckige innere Orientiertheit vorherrscht, eben durch die Verringerung dieser Orientiertheit bedingt. Je geringer diese Orientiertheit ist, um so niedriger liegt der Wert des Temperaturkoeffizienten der Viskosität, unter sonst vergleichbaren Verhältnissen. Werden also die Strukturelemente der Flüssigkeit unter der Wirkung der Ionen gelockert und wird demzufolge die innere Orientiertheit des Lösungsmittels in der unmittelbaren Nähe der Ionen erniedrigt, so kann die durch die Erhöhung der Temperatur bedingte zusätzliche Erniedrigung der Orientiertheit nur geringer sein, als in dem von den Ionen nicht beeinflussten Zustand, worauf schon GURNEY [13] hingewiesen hat. Werden

nun die Ergebnisse unserer Versuche von diesem Standpunkte aus betrachtet (siehe Abb. 4), so kann festgestellt werden, daß das Produkt $\Lambda\eta$ bis zu einem Wassergehalt von etwa 12 Mol% von der Temperatur unabhängig ist, d. h. daß die strukturlockernde Wirkung der Ionen im Werte des Temperaturkoeffizienten innerhalb dieses Intervalls nicht erkenntlich wird.*

Es kann auf Grund dieser Ergebnisse angenommen werden, daß das Kraftfeld der Ionen auf die Struktur des Methanols keine sich im obigen Sinne offenbarende Wirkung ausübt. Die Änderung des Produktes $\Lambda\eta$ mit der Temperatur hängt somit mit der Wirkung zusammen, die durch das Kraftfeld der Ionen auf das Wasser (und nicht auf das Methanol) ausgeübt wird. Je höher der Wassergehalt des Lösungsmittels ist (bis zu einem Wassergehalt von etwa 90 Mol%), um so bedeutender ist die Wirkung der Temperatur (siehe Abb. 4), was offenbar auf die sich graduell ausbildenden Strukturelemente des Wassers zurückgeführt werden kann.

Aus dem Umstand, daß das Produkt $\Lambda\eta$ in den beträchtliche Mengen Wasser enthaltenden KCl-Lösungen einen niedrigeren Wert bei 25° C als bei 5° C besitzt, kann darauf gefolgert werden, daß die Zunahme der Beweglichkeit unter der Wirkung der Temperaturerhöhung in einem geringeren Maße als die Abnahme der Viskosität erfolgt. Es kann angenommen werden, daß dies — mindestens teilweise — auf die Wirkung der Ionen zurückzuführen ist, infolge deren die Struktur des Wassers aufgelöst und der Temperaturkoeffizient der Ionenbeweglichkeit erniedrigt wird. In den KOH- und insbesondere in den HCl-Lösungen übt jedoch die Temperatur auf das Produkt $\Lambda\eta$ eine wesentlich größere Wirkung aus, als es in den KCl-Lösungen — und besonders in denen mit hohem Wassergehalte — der Fall ist und dies weist darauf hin, daß in dieser Erscheinung auch die durch Protonenübergang bedingte Stromleitung eine Rolle spielt, worauf wir unten noch näher eingehen.

Das Produkt $\Lambda\eta$ wird außer den obigen Faktoren auch noch durch die Änderung der die Ionen unmittelbar umgebende und mit ihnen wandernde Solvathülle beeinflusst. Obwohl diese Solvathülle kein wohldefiniertes Maß besitzt (die durch das Kraftfeld der Ionen auf die Dipolmoleküle des Lösungsmittels ausgeübte Wirkung nimmt dem Quadrate der Entfernung vom Ionenmittelpunkt entsprechend proportional ab, es kann daher keine scharfe Grenze erwartet werden), wird sich der Radius des »solvatierten Ions« aber in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Lösungsmittels und der Temperatur doch ändern. Dies wirkt sich — im Sinne des STOKESSchen Gesetzes — auf das Produkt $\Lambda\eta$ aus. Es könnte erwartet werden, daß mit der Zunahme der Temperatur die Solvation im gegebenen Lösungsmittel abnimmt, daß daher die Beweglichkeit (die Leitfähigkeit) in einem höheren Maße zu- als die Viskosität abnimmt. Nach unseren

* Die Annahme, daß die durch die Temperaturerhöhung eintretende Änderung der Solvation die Änderung der Viskosität in der unmittelbaren Nähe der Ionen eben kompensiere, erscheint höchst unwahrscheinlich.

Versuchen nimmt jedoch das Produkt $\Delta\eta$ mit der Erhöhung der Temperatur ab, d. h. aber, daß die oben erörterte Wirkung der Temperatur auf die Solvation durch andere Faktoren überdeckt wird.

Die sich mit den Ionen zusammen bewegende Solvathülle ändert sich auch bei konstanter Temperatur mit der Zusammensetzung des Lösungsmittels. Da sich die Dipolmomente der OH-Radikale in den Wasser- und Methanolmolekülen voneinander kaum unterscheiden ($\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 1,85 \cdot 10^{-18}$, $\mu_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1,68 \cdot 10^{-18}$ cgs-Einheiten), und da sich die durch das Kraftfeld der Ionen auf die Lösungsmittelmoleküle ausgeübte Wirkung in der Hauptsache auf die OH-Radikale konzentriert, kann angenommen werden, daß die anziehende Wirkung der Ionen auf die Methanolmoleküle der der Wassermoleküle fast gleich ist. Da jedoch die Methanolmoleküle größer als die Wassermoleküle sind, nimmt die Größe der mit den Ionen wandernden Solvathülle mit dem Methanolgehalt zu, was sich in Richtung einer Verringerung des Produktes $\Delta\eta$ auswirkt.

In den HCl- und KOH-Lösungen steht die Änderung des Produktes $\Delta\eta$ mit dem Wassergehalt — außer dem Solvationsgrad und der durch die Ionen auf die Struktur des Wassers ausgeübte Wirkung — auch mit dem durch den Protonenübergang bedingten Anteil der Leitfähigkeit in Verbindung und in den Lösungen höheren Wassergehaltes wird sogar diese letztere Wirkung dominieren.

Die Wirkung der Viskosität auf die durch den Protonenübergang bedingte Leitfähigkeit hängt von dem Mechanismus des Vorganges bzw. von dem Teilvorgang, der die Geschwindigkeit bestimmt, ab. Wenn — wie CONWAY, BOCKRIS und LINTON [4] meinen — die Geschwindigkeit durch diejenige Verdrehung der Lösungsmittelmoleküle bestimmt wird, die dem Übersprung des Protons von den Ionen auf die Wasser- bzw. Methanolmoleküle folgt, so wird die durch den Protonenübergang bedingte Beweglichkeit (u_p) der Viskosität umgekehrt proportional und um so geringer sein, je größere Dimensionen die Lösungsmittelmoleküle besitzen :

$$u_p \sim \frac{1}{\eta ab^3} \quad (9)$$

wo a und b die Längen- bzw. Querschnittsdimensionen der Lösungsmittelmoleküle bezeichnen.

Nach alledem kann die Änderung des Produktes $\Delta\eta$ mit dem Wassergehalt auf folgende Weise gedeutet werden : Der Wert des Produktes an der Stelle, die dem in der HCl-Lösung erkennbaren Minimum entspricht, ist kaum höher als in der KCl-Lösung, da in diesen Lösungen die Leitfähigkeit der »Wasserstoffionen« im Wesen durch die hydrodynamische Wanderung der Hydroxoniumionen bestimmt wird. Mit Zunahme des Wassergehaltes nimmt der Wert von $\Delta\eta$ zu, und zwar nicht nur im absoluten Sinne, sondern auch im Vergleich mit dem der KCl-Lösungen. Diese Änderung ist außer der Änderung der Dimensionen der Solvathüllen (die für die in den KCl-Lösungen zu beobachtenden Änderun-

gen verantwortlich ist) als eine Folge der im Mechanismus des Protonenübergangs erfolgten Änderung zu betrachten. Da in der Umgebung der auf dem Wege des Protonenübergangs wandernden »Wasserstoffionen« die Methanolmoleküle bei der Erhöhung des Wassergehaltes in stets höherem Maße durch die kleineren Wassermoleküle ersetzt werden, deren Verdrehung leichter stattfindet, steht die Zunahme des Produktes $\Lambda\eta$ in keinem Widerspruch zu der Theorie von CONWAY, BOCKRIS und LINTON. Ein quantitativer Vergleich ist jedoch einstweilen nicht möglich, da die mit der Verdrehung der Moleküle verknüpften Änderungen der potentiellen Energie zur Zeit noch nicht bekannt sind. Das bei einem Wassergehalte von etwa 90 Mol% zu beobachtende Maximum kann offenbar auf dieselben Ursachen zurückgeführt werden wie die Maxima der Viskosität, des Temperaturkoeffizienten der Viskosität bzw. des Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit, d. h. auf die Entstehung der lockeren Assoziationsverbindungen, die das Methanol mit dem Wasser eingeht. Hierfür spricht auch der Umstand, daß diese Maxima bei niedrigeren Temperaturen höher liegen als bei höheren Temperaturen. Das steht im Einklang mit der Abnahme des Assoziationsgrades bei Erhöhung der Temperatur. Mit der Zunahme des Methanolgehaltes wird immer mehr freies Methanol im Gemisch vorhanden sein, und demzufolge treten die Eigenschaften der Assoziate immer mehr in den Hintergrund.

Die Zunahme des Produktes $\Lambda\eta$ in der HCl-Lösung, links vom Minimum, ist darauf zurückzuführen, daß die Protonenübergänge auf dem Wege der CH_3OH_2^+ -Ionen immer häufiger werden.

In den KOH-Lösungen weist das Produkt $\Lambda\eta$ kein Minimum auf, vielmehr weicht es in den Lösungsmittelgemischen niedrigen Wassergehaltes von den der KCl-Lösungen entsprechenden Werten kaum ab. Von einem Wassergehalt von etwa 20 Mol% beginnend, nimmt es jedoch in höherem Maße zu, ohne aber die in den HCl-Lösungen beobachtbaren Werte zu erreichen. Dies steht im Einklang damit, daß in reinem Methanol und in den Gemischen geringen Wassergehaltes die OH^- -Ionen lediglich durch hydrodynamische Wanderung die Elektrizität leiten und daß der Protonenübergang erst in Lösungen höheren Wassergehaltes wirksam wird. Bei den Lösungsmittelgemischen niedrigen Wassergehaltes weist das Produkt $\Lambda\eta$ auch in KOH-Lösungen ein Maximum auf, dieses Maximum ist jedoch äußerst flach und liegt bei einem etwas niedrigeren Methanolgehalt als in den HCl-Lösungen.

Eine gewisse Einsicht in diese abweichenden Eigenschaften der HCl- und KCl-Lösungen wird durch die Theorie von CONWAY, BOCKRIS und LINTON [4] geboten. Nach dieser wird die Geschwindigkeit in der durch Protonenübergang bedingten Stromleitung der »Wasserstoffionen« und Hydroxylionen gleichermaßen durch die für den folgenden Übergang günstige Verdrehung der benachbarten Lösungsmittelmoleküle bestimmt. Im Falle des Systems $\text{H}_3\text{O}^+ - \text{H}_2\text{O}$ stammt die diese Verdrehung bewirkende Kraft einerseits aus der Wirkung

des Ions auf die Dipolmoleküle des Lösungsmittels, andererseits aus der Abstoßung der beiden OH-Bindungen, die durch den vorhergehenden Protonenübergang einander gegenübergestellt wurden. Nach den theoretischen Berechnungen stammt in reinem Wasser der $\frac{3}{4}$ Teil der die Verdrehung bewirkenden Gesamtkraft aus dieser letzteren Quelle. Bei dem mit dem OH⁻-Ion verknüpften Protonenübergang werden jedoch keine OH-Bindungen einander gegenübergestellt, die die Verdrehung bewirkende Kraft entstammt daher lediglich aus der Wirkung der OH⁻-Ionen auf die Dipolmoleküle des Lösungsmittels. Da nach der Theorie die Beweglichkeiten in Wasser der Quadratwurzel der Wirkkräfte proportional sind, kann erwartet werden, daß die durch den Protonenübergang bedingte Beweglichkeit des Hydroxylions das $\sqrt{\frac{1}{4}} = \frac{1}{2}$ -fache der des »Wasserstoffions« beträgt.

Wird die Änderung des Produktes $\Lambda\eta$ aus diesem Gesichtspunkt betrachtet, so muß gefolgert werden, daß das in den HCl-Lösungen auftretende scharfe Maximum in der Hauptsache von der Kraft abhängt, die mit der Gegenüberstellung der OH-Bindungen verknüpft ist, während das in den KOH-Lösungen zu beobachtende flache Maximum auf die Wirkung des Ionendipols zurückzuführen ist.

Schließen wir uns der Ansicht an, daß das Größenverhältnis der durch den Protonenübergang bedingten Beweglichkeiten des »Wasserstoffions« und des Hydroxylions im Sinne der Obigen davon abhängt, in welchem Verhältnis die abstoßende Kraft der einander gegenüberstehenden OH-Bindungen zu der durch die Ionen auf die Lösungsmitteldipole ausgeübten Kraft steht, so kann aus der Änderung der Beweglichkeiten auf die Änderung der Kräfte gefolgert werden. Da die durch den Protonenübergang bedingte Leitfähigkeit des »Wasserstoffions« annähernd durch die Differenz $\Lambda_{\text{HCl}} - \Lambda_{\text{KCl}}$, die des Hydroxylions durch die Differenz $\Lambda_{\text{KOH}} - \Lambda_{\text{KCl}}$ gegeben ist, so gibt über das Verhältnis der beiden Kräfte der Quotient $\Lambda_{\text{KOH}} - \Lambda_{\text{KCl}} / \Lambda_{\text{HCl}} - \Lambda_{\text{KCl}}$ Aufschluß, dessen Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Lösungsmittels Abb. 7 darstellt. In reinem Wasser beträgt der Wert dieses Quotienten bei einer Temperatur von 25° C 0,44, in annähernder Übereinstimmung mit den theoretischen Berechnungen von CONWAY, BOCKRIS und LINTON. Bei einer Temperatur von 5° C besitzt dieser Quotient einen etwas geringeren Wert: 0,42. Das obige Verhältnis der Extraleitfähigkeiten scheint in Abhängigkeit von dem Methanolgehalt zwei Minima (ein schärferes bei einem Wassergehalte von 86 Mol% und ein flacheres bei einem Wassergehalte von etwa 40–30 Mol%) und zwei Maxima (bei den Wassergehalten von 65–70 und 10 Mol%) zu durchschreiten. Es muß jedoch bemerkt werden, daß der Wert dieses Quotienten bei niedrigen Wassergehalten nicht nur experimentell unsicher ist (der Wert wird nämlich aus der Differenz zweier großer Zahlen berechnet), er ist auch prinzipiell nicht maßgebend. Bei den Lösungen niedrigen Wassergehaltes kommt nämlich keine bedeutende, durch Protonenübergang bedingte Leitung der Hydroxylionen zustande

und so wird mit Hilfe des in Frage stehenden Quotienten keine Einsicht in die Kraftverhältnisse gewonnen. — Aus dem Quotienten der Extraleitfähigkeiten in Lösungen hohen Wassergehaltes kann gefolgert werden, daß auf Zugabe von Methanol die durch die Ionen auf die Lösungsmitteldipole ausgeübte Wirkung, im Vergleich mit der Wirkung, die die OH-Bindungen aufeinander ausüben, verringert wird und daß das bei einem Wassergehalte von 86 Mol% zu beobachtende Minimum auf die Kosten der zwischen dem Methanol und dem Wasser zustandekommenden Assoziante geschrieben werden kann.

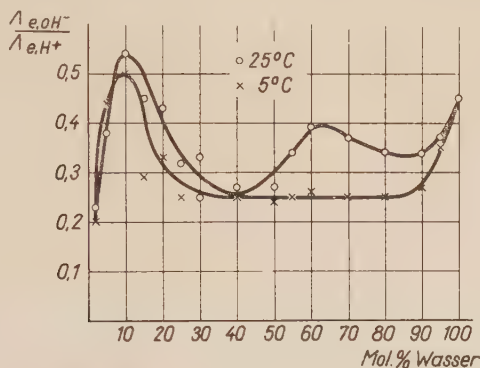


Abb. 7. Änderung des Verhältnisses der Extraleitfähigkeiten der Wasserstoff- und Hydroxylionen in 0,01n methanolischen Lösungen verschiedenen Wassergehaltes von HCl, KOH und KCl, bei Temperaturen von 5° und 25° C

Die oben angeführten Ergebnisse unserer Versuche stehen in keinem Widerspruch zu der Theorie von CONWAY, BOCKRIS und LINTON. Zu einer Klärung des Mechanismus des Protonenüberganges — und insbesondere zur Klärung der Natur des geschwindigkeitbestimmenden Schrittes — genügen sie jedoch noch nicht. Es sind weitere Versuche im Gange, mit Hilfe deren wir in Gemischen aus Wasser und anderen Alkoholen sowie in Gemischen aus Wasser und nicht ionisierenden Lösungsmitteln die Ausbildung der durch Protonenübergang bedingten Leitfähigkeit untersuchen wollen. Wir wollen auch die Wirkung der Temperatur, mit Rücksicht auf die durch Temperaturänderung bewirkte Umwandlung der Wasserstruktur, einer näheren Untersuchung unterziehen.

ZUSAMMENFASSUNG

Die molaren Leitfähigkeiten der 0,01n HCl-Lösungen in Methanol—Wassergemischen weisen in Abhängigkeit vom Wassergehalt ein Minimum auf. Dieses Minimum liegt bei einer Temperatur von 5° C bei einem Wassergehalt von 20 Mol%, bei einer Temperatur von 25° C bei einem Wassergehalt von 12 Mol% (siehe Abb. 1). Diese minimale Leitfähigkeit entspricht praktisch der hydrodynamischen Wanderung der Hydroxoniumionen. Bei einer Zunahme des Methanolgehaltes wird die Leitfähigkeit durch den Protonenübergang von den $CH_3OH_2^+$ -Ionen, bei der Zunahme des Wassergehaltes durch den Protonenübergang von den H_3O^+ -Ionen erhöht. Bei KOH- und KCl-Lösungen liegt das flache Minimum der Leitfähigkeit bei einem Wassergehalt von etwa 40 — 60 Mol%, dieses steht mit dem Maximum der Viskosität im Zusammenhang.

Die OH^- -Ionen leiten den Strom bis zu einem Wassergehalt von etwa 25 Mol% durch hydrodynamische Wanderung, wobei bei weiterer Zunahme des Wassergehaltes der Protonenübergang graduell in den Vordergrund tritt.

Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit nimmt in den Lösungen aller drei untersuchten Elektrolyte mit dem Wassergehalt bis zu etwa 80–90 Mol% zu (siehe Abb. 3), darüber hinaus jedoch ab.

Der Temperaturkoeffizient der Extraleitfähigkeiten des »Wasserstoffions« und Hydroxylions (d. h. der Differenzen von $\Lambda_{\text{e,H}^+} = \Lambda_{\text{HCl}} - \Lambda_{\text{KCl}}$ bzw. $\Lambda_{\text{e,OH}^-} = \Lambda_{\text{KOH}} - \Lambda_{\text{KCl}}$) liegt im allgemeinen höher als der der totalen Leitfähigkeit (siehe Abb. 3). In dem Intervall von etwa 10–80% Wassergehalt ist ersterer von dem Wassergehalt annähernd unabhängig, während er bei niedrigeren oder höheren Wassergehalten abnimmt. Der Temperaturkoeffizient der Extraleitfähigkeit des Hydroxylions weist bei einem Wassergehalt von etwa 75 Mol% ein Maximum auf.

Die Viskositäten der 0,01n Lösungen von HCl, KOH und KCl in Methanol–Wassergemischen sind bei Temperaturen von 5° und 25°C einander annähernd gleich (siehe Abb. 4). Der Temperaturkoeffizient der Viskosität ändert sich mit dem Wassergehalt in einem breiten Intervall annähernd linear (siehe Abb. 5), während er in Lösungen geringen Wasser- bzw. Methanolgehaltes rapid abnimmt.

Der approximative Wert der Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit (siehe Abb. 6) nimmt von dem dem reinen Methanol entsprechenden Wert von 2,3 kcal/Mol gleichmäßig zu, und zwar in den HCl-Lösungen bis zu 4,6, in KOH-Lösungen bis zu 5,1 und in KCl-Lösungen bis zu 4,6 kcal/Mol. Diese Werte werden bei einem Wassergehalt von etwa 75–85 Mol% erreicht, während über diesem Wassergehalt die Aktivierungsenergie wieder abnimmt. In einer ähnlichen Weise ändert sich die Aktivierungsenergie der Viskosität von 2,2 bis zu einem Werte von 5,8 kcal/Mol in 85 Mol% wasserhaltigen Lösungen, um darüber hinaus wieder abzunehmen. Die Aktivierungsenergie der Extraleitfähigkeit des »Wasserstoffions« ist in einem Intervall von 30–80 Mol% Wassergehalt von diesem annähernd unabhängig, während sie darüber hinaus abnimmt. Die Aktivierungsenergie der Extraleitfähigkeit des Hydroxylions ist größer, und weist bei einem Wassergehalt von 65 Mol% ein Maximum auf (ungefähr 6,4 kcal/Mol).

Das Produkt $\Lambda\eta$ weist in HCl-Lösungen bei einem Wassergehalt von 6 Mol% ein Minimum und bei einem Wassergehalt von 92 Mol% ein Maximum auf. In den KOH- und KCl-Lösungen ändert sich das Produkt $\Lambda\eta$ im allgemeinen monoton mit dem Wassergehalt, und erst bei einem hohen Wassergehalt kann ein äußerst flaches Maximum beobachtet werden (siehe Abb. 4). Bis zu einem Wassergehalt von etwa 15 Mol% und in einem Temperaturintervall von 5°–25°C wird der Wert des Produktes $\Lambda\eta$ von der Temperatur praktisch nicht beeinflusst, während bei weiterer Zunahme des Wassergehaltes der dem 5°C entsprechende Wert im Vergleich mit dem bei 25°C gemessenen Wert graduell zunimmt (siehe Abb. 4). Die Differenz zeigt besonders in den HCl-Lösungen hohe Werte.

Die Versuche zeugen dafür, daß das elektrische Kraftfeld der Ionen in den untersuchten Lösungen auf die Struktur des Methanols keinen wesentlichen Einfluß ausübt, während die die Struktur des Wassers auflöckernde Wirkung umso stärker wird, je höher der Wassergehalt ist.

Aus dem Quotienten der Extraleitfähigkeiten des »Wasserstoffions« und Hydroxylions kann gefolgert werden, daß beim Versetzen der reinen wässrigen Lösungen mit Methanol die Wirkung der Ionen auf die Dipolmoleküle des Lösungsmittels, im Vergleich mit der Stoßwirkung der einander gegenüberstehenden OH-Bindungen, abnimmt.

LITERATUR

1. Eine Zusammenstellung der charakteristischen Eigenschaften der Leitfähigkeit (Beweglichkeit) des Wasserstoffions siehe z. B. in: A. GIERER und K. WIRTZ: *Ann. Phys.* **6**, (6) 257 (1949).
2. E. HÜCKEL: *Z. Elektrochemie* **34**, 546 (1929);
G. WANNIER: *Ann. Phys.* **24**, (5) 545–569 (1935);
J. D. BERNAL und R. H. FOWLER: *J. Chem. Phys.* **1**, 515 (1933);
J. HUGGINS: *J. Phys. Chem.* **40**, 723 (1936);
A. E. STEARN und H. EYRING: *J. Chem. Phys.* **5**, 112 (1937);
P. WULFF und H. HARTMANN: *Z. Elektrochemie* **47**, 858 (1941);
E. DARMOIS und D. SUTRA: *J. Phys. Radium* **2**, 577 (1950).
3. A. GIERER und K. WIRTZ: *Ann. Phys.* **6**, 257 (1949).
4. B. E. CONWAY, J. O' M. BOCKRIS und H. LINTON: *J. Chem. Phys.* **24**, 834 (1956).
5. Über die Leitfähigkeit der methanolischen Salzsäurelösungen siehe:
H. GOLDSCHMIDT und P. DAHL: *Z. phys. Chem.* **103**, 121, (1924);

- P. WALDEN, H. ULICH und F. LAUN: *Z. phys. Chem.* **114**, 275 (1925);
- H. GOLDSCHMIDT und P. DAHL: *Z. phys. Chem.* **114**, 1 (1925);
- I. THOMAS und E. MARUM: *Z. phys. Chem.* **143**, 191 (1929).
6. MOSER und ZMANCZYNSKI: *Phys. Z.* **40**, 222 (1939).
7. G. JONES und R. C. JOSEPHS: *J. Amer. Chem. Soc.* **45**, 2246 (1923).
8. C. A. KRAUS und W. B. DEXTER: *J. Amer. Chem. Soc.* **44**, 2468 (1922).
9. H. LUND und J. BJERRUM: *Ber.* **64**, 210 (1934).
10. MITCHELL—SMITH: *Aquametry* (New York, Interscience) 1948.
11. Siehe z. B. die unter 4. angeführte Arbeit.
12. E. WICKE, M. EIGEN und ACKERMANN: *Z. phys. Chem.* **1**, 342 (1954).
13. Vergleiche R. W. GURNEY: *Ionic Processes in Solution* (McGraw Hill Publ. Corp., London) 1953, 71.

ON THE MECHANISM OF THE MIGRATION OF HYDROGEN AND HYDROXYL IONS, I.

Conductivity and viscosity of hydrochloric acid, potassium hydroxide and potassium chloride in mixtures of methanol and water at 5 and 25° C

T. ERDEY-GRÚZ, E. KUGLER and A. REICH

(*Institute of Physical Chemistry, L. Eötvös University, Budapest*)

Received January 14, 1957

Summary

The curves of the molal conductivity of 0,01 *N* solutions of hydrochloric acid in mixtures of methanol and water, plotted against water contents show a minimum in a medium of 20 mole per cent water contents at 5°, whereas at 25° this appears in a solution containing 12 mole per cent water (Fig. 1). This minimum conductivity corresponds practically to the hydrodynamical migration of H_3O^+ ions. The increase in conductivity values is due in the case of rising methanol contents to a transition of protons mediated by CH_3OH_2^+ -ions, and in the case of rising water contents to that mediated by H_3O^+ ions. In solutions of potassium hydroxide and potassium chloride a flat minimum of conductivity appears at a water content of 40–60 mole per cent, in connection with a maximum of viscosity.

OH^- ions conduct the current by hydrodynamical migration up to about 25 mole per cent water contents, whereas proton transition gradually begins to dominate by a further rise of water content.

The temperature coefficient of conductivity increases in each three electrolyte solutions, tested by the rise of water contents up to 80–90 mole per cent water contents (Fig. 3), decreasing, however, above this value.

The temperature coefficient of the extraconductivity of "hydrogen ions" and hydroxyl ions (*i. e.* of the difference $\Delta_{\text{e},\text{H}^+} = \Delta_{\text{HCl}} - \Delta_{\text{KCl}}$ and $\Delta_{\text{e},\text{OH}^-} = \Delta_{\text{KOH}} - \Delta_{\text{KCl}}$, respectively) (see Fig. 3) in general exceeds that of the full conductivity. In the interval of about 10 to 80 mole per cent water contents, the former value proved to be approximately independent of the water contents decreasing, in turn, at water contents below and above this range. The temperature coefficients of the extraconductivity of the hydroxyl ions show a maximum in a solution of about 75 mole per cent water contents.

In mixtures of methanol and water, the viscosity of 0,01 *N* solutions of hydrochloric acid, potassium hydroxide and potassium chloride was approximately equal at 5 and 25° C (Fig. 4). The temperature coefficient of viscosity changed in a broad interval approximately linearly with water content (Fig. 5), showing, however, a rapid decrease when the content of water and methanol, respectively, was reduced to low values.

The approximate value of the activation energy of conductivity (Fig. 6) increased in a HCl solution from 2,3 Kcal/mole (corresponding to that of pure methanol) gradually to 4,6 in a HCl solution, to 5,1 in a KOH solution and to 4,6 in a KCl solution (these values appearing in a medium of 75 to 85 mole per cent water content), decreasing above this value. A similar change was shown by the activation energy of viscosity which rose from 2,2 to 5,8 Kcal/mole in solutions of 85 mole per cent water content, to again diminish after this maximum. The activation energy of the extraconductivity of "hydrogen ions" was up to a water content of 30 to 80 mole per cent approximately independent of the water content, decreasing, however, above this limit. The activation energy of the extraconductivity of hydroxyl ions was, in turn, higher, showing a maximum of about 6,4 Kcal/mole at a water content of 65 mole per cent.

In a HCl solution the product $\Lambda\eta$ has a minimum at about 6 mole per cent water content, and a maximum at 92 mole per cent, whereas, in solutions of KOH and KCl the product $\Lambda\eta$ in general shows, a monotonous correlation with water content, an extremely flat maximum appearing only at very high water contents (Fig. 4). The changes of temperature in the interval from 5 to 25° C did not practically affect the value of $\Lambda\eta$ up to a water content of about 15 mole per cent. However, the value corresponding to 5° became, on rising the water content, further gradually higher against that measured at 25° C (Fig. 4). The difference was most conspicuous in HCl solutions.

The experimental results allow the conclusion to be drawn that the electric field of the ions does not affect the structure of methanol in the solutions tested, from the examined point of view, whereas the action decomposing the structure of water proved to be the stronger, the higher the water content was in the system.

The ratios of the extraconductivity values of "hydrogen ions" and hydroxyl ions seem to indicate that on adding methanol to pure aqueous solutions, the action of ions on the dipole molecules of the solvent against the repulsive power of OH bonds, facing each other, is reduced.

О МЕХАНИЗМЕ ПЕРЕМЕЩЕНИЯ ИОНОВ ВОДОРОДА И ГИДРОКСИЛЯ. I.

Электропроводность и внутреннее трение соляной кислоты, этанового калия и хлористого калия в смесях метилового спирта и воды при 5 и 25°

Т. ЭРДЕЙ-ГРУЗ, Э. КУГЛЕР и А. РЕЙХ

(Кафедра физической химии Университета им. Л. Этвеша, Будапешт)

Поступило 14. января 1957.

Резюме

Минимум молярной электропроводности 0,01 нормальных растворов HCl, растворенного в смесях метилового спирта и воды, в зависимости от содержания воды находится в 20 мол %-ном растворе при 5° C и 12 мол %-ном растворе при 25° C (рис. 1). Такая минимальная электропроводность практически соответствует гидродинамическому перемещению ионов H_3O^+ . При возрастании содержания метилового спирта переход протона, происходящий через ионы $CH_3OH_2^+$, увеличивает электропроводность. Также, при возрастании содержания воды переход протона, происходящий через ионы OH_3^- , увеличивает электропроводность. В растворах KOH и KCl в интервале 40—60 мол % воды имеется плоский минимум электропроводности, что связано с максимумом вязкости.

Ионы OH^- примерно до 25 мол % воды приводят электричество путем гидродинамического перемещения, а при дальнейшем возрастании содержания воды постепенно выступает протонный переход.

Температурный коэффициент электропроводности в растворах трех исследованных электролитов увеличивается при возрастании содержания воды до 80—90 мол %. (фиг. 3), а потом уменьшаются.

Температурный коэффициент экстраэлектропроводности (т. е. разности $\Lambda_{e,H^+} - \Lambda_{e,OH^-}$ или $\Lambda_{e,H^+} - \Lambda_{e,OH^-}$) иона водорода и гидроксид-иона (фиг. 3) вообще больше, чем температурный коэффициент полной электропроводности. Первый в интервале концентрации 10—80 мол % воды почти независим от содержания воды, а при меньших и больших содержаниях воды уменьшается. Температурный коэффициент экстраэлектропроводности иона гидроксид-иона имеет максимум в растворах с концентрацией 75 мол % воды.

В смесях метилового спирта и воды вязкости 0,01 нормальных растворов HCl, KCl и KOH приблизительно равны при температурах 5 и 25° C (фиг. 4). Температурный коэффициент вязкости изменяется в зависимости от содержания воды линейно в широком интервале (фиг. 5), но в растворах небольшого количества воды или метилового спирта она быстро уменьшается.

Приблизительное значение энергии активации электропроводности, отвечающее чистоте метилового спирту, равномерно увеличивается от 2,3 Ккал/мол, до 4,6 в растворе HCl, до 5,1 в растворе KOH и до 4,6 в растворе KCl. Указанные значения достигаются при 75—85 мол % воды. Далее энергия активации опять уменьшается. Подобным образом изменяется и энергия активации вязкости от 2,2 до 5,8 Ккал/мол в растворах с содержанием воды 85 мол %, далее опять уменьшается. Энергия активации экстраэлектропровод-

ности «иона водорода» почти независима от содержания воды вплоть до концентрации 30—80 мол% воды, после этого уменьшается. Энергия активации экстраэлектропроводности иона гидроксила больше и при 65 мол% воды имеет максимум (примерно 6,4 Ккал/мол).

В растворе HCl произведение $\Delta\eta$ имеет минимум при 6 мол% воды и максимум же — при 92 мол% воды.

В растворах KOH и KCl $\Delta\eta$ изменяется монотонно с содержанием воды и только при большом содержании воды имеется очень плоский максимум (фиг. 4). Температура в интервале 5—25° Ц практически не влияет на значение $\Delta\eta$ примерно до 15 мол% воды, а при возрастании содержания воды значение $\Delta\eta$, отвечающее 5° Ц, постепенно становится больше по сравнению с значением, полученном при 25° Ц (фиг. 4). Разность особенно велика в растворах HCl.

Опыты позволяют сделать вывод, что электрическое силовое поле ионов в исследованных растворах не влияет значительно на структуру метилового спирта в отношении исследованных свойств, а разрыхляющее влияние на структуру воды тем больше, чем больше содержание воды.

Имея в виду отношение экстраэлектропроводности ионов «водорода» и гидроксила можно сделать вывод, что при добавлении к чистым водным растворам метилового спирта влияние ионов на дипольные молекулы растворителя уменьшается по сравнению с оттапливающим действием противостоящих друг-другу связей OH.

Prof. Dr. Tibor ERDEY-GRÚZ

Dr. Elvira KUGLER

Antónia REICH

} Budapest VIII., Puskin u. 11—13.

ANWENDUNG VON FÄLLUNGS-AUSTAUSCHREAKTIONEN IN DER ANALYTISCHEN CHEMIE, IV.

IONENAUSTAUSCHREAKTIONEN

L. ERDEY, É. BÁNYAI und F. PAULIK

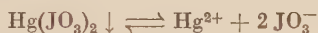
(Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 27. Januar 1957

Wird eine chloridhaltige Lösung mit einem Quecksilber(II)-Niederschlag zusammengeschüttelt, so kann man erwarten, daß die Reaktion



in Richtung nach rechts abläuft. Das Gleichgewicht einer gesättigten wäßrigen Lösung von Quecksilber(II)jodat



löst sich in Gegenwart von Chloridionen nämlich sogleich auf, weil die Chloridionen die Quecksilber(II)-Ionen in Form des schlecht dissoziierenden Quecksilber(II)chlorid binden:



Im Falle eines quantitativen Vorganges sind die in Lösung gehenden Jodationen mit den zu bestimmenden Chloridionen äquivalent, folglich kann die Chloridkonzentration durch Titration des Jodats ermittelt werden.

Eine ähnliche Reaktion erfolgt auch im Falle von Bromiden und Cyaniden, da ebenfalls schlecht dissoziierende Verbindungen, Quecksilber(II)bromid und Quecksilber(II)cyanid entstehen:



Derartige, auf der Bildung von schlecht dissoziierenden löslichen Salzen beruhende Vorgänge nennen wir Ionenaustauschreaktionen.

BELCHER und GOULDEN [1] berichteten über eine Chloridbestimmung mit Quecksilber(II)jodat, besser gesagt, sie verglichen dieses Verfahren mit den Chloridbestimmungen durch Fällungsaustausch mit Silberjodat und Quecksilber(I)jodat. Ihr Verfahren ist jedoch ganz empirisch.

Bestimmung der Löslichkeit des Austauschers

Da die Literatur keine genügenden Daten betreffs der Löslichkeit des Quecksilber(II)jodats enthält, bestimmten wir dessen Löslichkeit in neutralem

Medium, in Gegenwart von Alkohol und in sauren Lösungen von verschiedenen pH-Werten. Die Messung der Löslichkeit erfolgte durch Bestimmung der Anionenkonzentration der mit Quecksilber(II)jodat gesättigten Lösungen.

Bereitung von Quecksilber(II)jodat: Aus einer annähernd neutralen Quecksilber(II)-nitratlösung wurde das Quecksilber(II)jodat mit wenig überschüssigem Kaliumjodat gefällt und der Niederschlag zwecks Entfernung des Kaliumjodatüberschusses mit Wasser dekantiert.

Das schwach saure Quecksilber(II)nitrat wurde durch Lösen von Quecksilberoxyd in Salpetersäure bereitet. 10 g Quecksilber(II)oxyd wurden unter ständigem Schütteln in 20 ml 30%iger Salpetersäure gelöst, die Lösung auf 1 Liter verdünnt, filtriert und unter beständigem Umrühren mit 500 ml 5%iger Kaliumjodatlösung versetzt. Der Niederschlag wurde so lange gewaschen, bis 100 ml der Waschflüssigkeit höchstens 12–13 ml 0,01n Natriumthiosulfatlösung verbrauchten.

Das Löslichkeitsprodukt der frisch bereiteten Quecksilber(II)jodat-Suspension und des bei 100° getrockneten Präparats ergab fast dieselben Werte, nämlich $4,76 \cdot 10^{-12}$ und $3,48 \cdot 10^{-12}$. Durch Alkoholzusatz kann die Löslichkeit erniedrigt werden. In wenig Säure ergibt sich die Löslichkeit wahrscheinlich infolge der geringen Hydrolyse des Präzipitats



geringer als in neutralem Medium. In *n* sauren Lösungen wächst die Löslichkeit dann wieder über die Werte der neutralen Lösung (Tab. I). In ammonalkalischer und alkalischer Lösung wächst die Löslichkeit des Quecksilber(II)jodats infolge von Bildung einer Amidverbindung bzw. Quecksilber(II)oxyd.

Tabelle I
Löslichkeit des Quecksilber(II)jodats

Medium	Löslichkeit, mg/Liter
Dest. Wasser — frische Suspension	58,25
Dest. Wasser — bei 100° ge- trocknete Suspension	52,56
10% }	42,20
20% } Äthylalkohol	32,56
50% }	13,03
0,01n }	43,99
0,1n }	57,11
1n } H ₂ SO ₄	93,20
2n }	136,87
0,01m }	40,64
0,1m }	44,77
1m } H ₃ PO ₄	82,93
2m }	111,83

Theoretischer Teil

Zwecks Klärung der Umstände der Chloridbestimmung durch Ionenaustausch mit Quecksilber(II)jodat wurde die Konzentrationsabhängigkeit der Umwandlungsquotienten berechnet [2].

Laut Reaktionsgleichung



ist

$$\eta = \frac{[\text{JO}_3^-]_v}{[\text{Cl}^-]_k}.$$

Das Quecksilber(II)-Ion kann jedoch mit Chlorid außer HgCl_2 auch noch abhängig von den Konzentrationsverhältnissen andere Komplexe der Formeln HgCl^+ , HgCl_3^- , HgCl_4^{2-} bilden.

Außer der Hauptreaktion verlaufen auch folgende Nebenreaktionen:



Der Ablauf des Chloridaustausches, d. h. die Zahlenwerte der Umwandlungsquotienten werden durch 5 Gleichgewichte bestimmt, nämlich durch die Löslichkeit des Quecksilber(II)jodats und durch die Dissoziationen der einzelnen Quecksilber(II)chloridkomplexe.

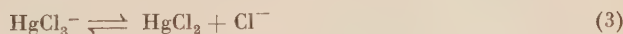
$$L_{\text{Hg}(\text{JO}_3)_2} = [\text{Hg}^{2+}] \cdot [\text{JO}_3^-]^2 \quad (1)$$

$$L_{\text{Hg}(\text{JO}_3)_2} = 4,76 \cdot 10^{-12} *$$



$$K_4 = \frac{[\text{HgCl}_3^-] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{HgCl}_4^{2-}]}$$

$$K_4 = 10^{-1} *$$



$$K_3 = \frac{[\text{HgCl}_2] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{HgCl}_3^-]}$$

$$K_3 = 10^{-3} *$$



$$K_2 = \frac{[\text{HgCl}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{HgCl}_2]}$$

$$K_2 = 10^{-7} *$$



$$K_1 = \frac{[\text{Hg}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{HgCl}^+]}$$

$$K_1 = 10^{-7} *$$

* Der Wert des Löslichkeitsproduktes des Quecksilber(II)jodats wurde versuchsmäßig bestimmt, die Werte der Dissoziationskonstanten der Quecksilber(II)chloridkomplexe der Literatur entnommen.

Die in diesen Dissoziationsgleichungen vorkommende freie Chloridkonzentration ist eigentlich mit $[\text{Cl}^-]_v$ identisch, also mit der Menge der zu bestimmenden Chloridionen, die im Laufe der Reaktion sich nicht umwandelt.

Zur Berechnung des Umwandlungsquotienten muß man die zur bekannten Jodatendkonzentration ($[\text{JO}_3^-]_v$) gehörende anfängliche Chloridkonzentration ($[\text{Cl}^-]_k$) kennen. Diese kann aus der Summe der Konzentrationen der im Laufe der Reaktion entstehenden Quecksilber(II)chloridkomplexe berechnet werden, wobei man in Betracht nehmen muß, wieviel Mol Chloride zur Bildung der einzelnen Komplexe nötig sind.

$$[\text{Cl}^-]_k = [\text{Cl}^-]_v + [\text{HgCl}^+] + 2 [\text{HgCl}_2] + 3 [\text{HgCl}_3] + 4 [\text{HgCl}_4^{2-}] \quad (6)$$

Das HgCl_4^{2-} kann unter den vorliegenden Verhältnissen nur in einer so geringen Menge entstehen, daß seine Konzentration vernachlässigt werden kann. Zur Berechnung der Konzentrationen der Quecksilber(II)chloridkomplexe ist die Kenntnis des Wertes $[\text{Cl}^-]_v$ notwendig, der aus der für bekannt genommenen Jodatendkonzentration sich ergibt, nämlich:

$$[\text{JO}_3^-]_v = 2 [\text{Hg}^{2+}] + 2 [\text{HgCl}^+] + 2 [\text{HgCl}_2] + 2 [\text{HgCl}_3] \quad (7)$$

Wird in diese Gleichung der Wert der aus Gleichung (1) entnommenen $[\text{Hg}^{2+}]$ Konzentration und die aus Gleichungen (3), (4), (5) entnommenen Werte der einzelnen Komplexe gesetzt, so ergibt sich

$$[\text{JO}_3^-]_v = 2 \frac{L_{\text{Hg}(\text{JO}_3)_2}}{[\text{JO}_3^-]_v^2} \left\{ 1 + \frac{[\text{Cl}^-]_v}{K_1} + \frac{[\text{Cl}^-]_v^2}{K_1 K_2} + \frac{[\text{Cl}^-]_v^3}{K_1 K_2 K_3} \right\}. \quad (8)$$

Gleichung (8) ist eine Gleichung dritten Grades, die durch Substitution gelöst, daraus der Wert $[\text{Cl}^-]_v$ berechnet, in dessen Kenntnis auf Grund der Dissoziationsgleichungen die Konzentrationen der Quecksilber(II)chloridkomplexe und derart auch die Werte $[\text{Cl}^-]_k$ ermittelt werden können.

In Tab. II sind gemäß dem Angeführten einige zusammenhängende $[\text{JO}_3^-]_v$ und $[\text{Cl}^-]_k$ Konzentrationen, weiterhin die daraus berechneten Umwandlungsquotienten und die Konzentrationen der im Laufe der Reaktion entstehenden Quecksilber(II)chloridkomplexe ersichtlich.

Tabelle II
Umwandlungsquotienten der Hauptreaktion und Konzentrationen der einzelnen Quecksilber(II)chloridkomplexe

$[\text{JO}_3^-]_v$ mM/Liter (angenommener Wert)	$[\text{JO}_3^-]_v$ mM/Liter (aus Gleichung (8) durch Rücksubstitution)	$[\text{Cl}^-]_k$ mM/Liter	Umwandlungsquotient η %
10,000	9,995	10,165	98,32
6,000	6,037	6,076	99,35
3,000	3,003	2,988	100,52
1,000	0,999	0,945	105,75

$[\text{Cl}^-]_v$ mM/L	$[\text{Hg}^{++}]$ mM/L	$[\text{JO}_3^-]_0$ mM/L	$[\text{Hg}^{++}]$ mM/L	$[\text{HgCl}_2]$ mM/L	$[\text{HgCl}_3^-]$ mM/L
$3,185 \cdot 10^{-2}$	$4,76 \cdot 10^{-5}$	$9,52 \cdot 10^{-5}$	$1,52 \cdot 10^{-2}$	4,8286	$1,538 \cdot 10^{-1}$
$1,495 \cdot 10^{-2}$	$1,32 \cdot 10^{-4}$	$2,64 \cdot 10^{-4}$	$1,97 \cdot 10^{-2}$	2,9546	$4,42 \cdot 10^{-2}$
$5,265 \cdot 10^{-3}$	$5,29 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-3}$	$2,78 \cdot 10^{-2}$	1,4658	$7,72 \cdot 10^{-3}$
$9,705 \cdot 10^{-4}$	$4,76 \cdot 10^{-3}$	$9,52 \cdot 10^{-3}$	$4,62 \cdot 10^{-2}$	0,4483	$4,35 \cdot 10^{-4}$

Laut der Daten der Tab. II hängt die Konzentration der unveränderten Chloridionen, d. h. der Wert $[\text{Cl}^-]_v$ nur in geringem Maße von der Anfangskonzentration ab, sie beträgt immer nur einige Zehntel Prozente der letzteren. Der Chloridaustausch kann also unabhängig von der Molarität der Lösung für 100%ig genommen werden. Die Menge des physikalisch gelösten Jodats ist bis zu einer Konzentration von 1 mM/Liter vernachlässigbar. Die Konzentrationen der Quecksilber(II)chloridkomplexe zeigen dagegen eine ziemliche Änderung. Zwischen 3–6 mM/Liter Anfangskonzentration an Chlorid verwandelt sich die Menge der eingewogenen Chloride fast vollständig zu Quecksilber(II)chlorid. In geringem Maße entstehen zwar auch HgCl_3^- und HgCl^+ Komplexe, doch kann man sagen, daß sich die entsprechenden Reaktionen gegenseitig kompensieren, da die eine weniger, die andere mehr Jodat liefert als die Hauptreaktion. In diesem Konzentrationsgebiet entspricht also je einem Mol Chlorid annähernd 1 Mol Jodat. Dies bezeugt auch der Umwandlungsquotient, dessen Wert in diesen Fällen beinahe 1 ist. In konzentrierteren Lösungen wird schon eine größere Menge des Chlorids in Form des Komplexes HgCl_3^- gebunden. Da das Zustandekommen von HgCl_3^- weniger Jodat erzeugt, als die Bildung von HgCl_2 , besitzt in diesem Falle der Umwandlungsquotient einen Wert unter 1. Der in verdünnteren Lösungen sich ergebende positive Fehler wird nicht nur durch die Löslichkeitszunahme des Quecksilber(II)jodats verursacht, sondern auch infolge des entstehenden HgCl^+ -Komplexes, der in diesem Falle mit mehr Jodatbefreiung erfolgt als bei der Hauptreaktion.

Der Chloridaustausch mit Quecksilber(II)jodat führt zu einem Gleichgewicht. Dies kann man auch versuchsmäßig beweisen. Wird nämlich die Reaktion



in umgekehrter Richtung durchgeführt, also wenig Quecksilber(II)jodat mit Kaliumjodat und Quecksilber(II)chloridlösungen zusammengeschüttelt, so findet man, daß die titrierbare Jodatmenge Funktion der Molarität der Lösung ist. In den konzentrierteren »blinden Proben« wird weniger, in den verdünnteren mehr Jodat rücktitriert (Tab. III).

Tabelle III
Die Hauptreaktion als »blinde Probe«

Molarität der Probe mM/Liter	Einwaage 0,1n KJO_3 -lg ml	Verbrauch an 0,1n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -lg ml	Abweichung %
10,00	30,00	29,47	— 1,76
10,00	60,00	58,72	— 2,01
5,00	60,00	59,83	— 0,29
5,00	6,00	5,978*	— 0,36
3,00	36,00	36,25	+ 0,69
1,00	12,00	13,24	+ 10,33
1,00	1,20	1,361*	+ 13,41

* Titrationen in 0,01n Maß.

Experimentelle Überprüfung der berechneten Werte der Umwandlungsquotienten

Die in Meßkolben verschiedenen Volumens pipettierten neutralen Chloridlösungen wurden mit einer überschüssigen Menge Quecksilber(II)jodat-Suspension gründlich zusammengeschüttelt. Die Filtration wurde durch Kaliumnitratzusatz begünstigt. Der Jodatgehalt des Filtrats wurde jodometrisch oder ascorbinometrisch bestimmt.

Die Ergebnisse der mit Chloridlösungen von verschiedener Molarität durchgeführten Versuche sind in Tab. IV dargestellt. Die Versuchsdaten zeigen in

Tabelle IV
Ergebnisse der Chloridbestimmungen durch Ionenaustausch mit Quecksilber(II)jodat

Einwaage mM Cl^- /Liter	Theoretischer Verbrauch an 0,1n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ lm	Verbrauch an 0,1n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ml	Fehler %
50,00	60,00	56,23	— 6,27
40,00	120,00	113,93	— 4,99
20,00	60,00	57,91	— 3,47
10,00	60,00	58,62	— 2,29
10,00	30,00	29,54	— 1,52
5,00	60,00	59,63	— 0,60
5,00	6,00	5,978*	— 0,35
4,00	47,40	47,15	— 0,50
3,33	60,00	60,12	+ 0,20
3,00	36,00	36,11	+ 0,31
2,50	30,00	30,54	+ 1,83
2,00	6,00	6,398*	+ 6,64
1,00	12,00	13,05	+ 8,74

* Titrationen in 0,01n Maß.

guter Übereinstimmung mit den theoretischen Überlegungen, daß in neutraler Lösung der Chloridaustausch durch Quecksilber(II)jodat zwischen 3—6 mM/Liter Konzentrationsgrenzen mit $\pm 1\%$ igem Fehler erfolgen kann. In saurer Lösung ist der Fehler zwischen denselben Konzentrationsgrenzen infolge der Änderung der Löslichkeit des Austauschers und der wahrscheinlichen Änderung der Dissoziationsverhältnisse der Quecksilber(II)chloridkomplexe wesentlich negativer (Tab. V). Da der prozentuelle Fehler der Reaktion vom Säuregehalt abhängt, kann der Chloridaustausch durch Quecksilber(II)jodat nur in neutralem Medium angewendet werden.

Tabelle V

Ergebnisse der Chloridbestimmungen durch Ionenaustausch mit Quecksilber(II)jodat in saurem Medium

Chloridkonzentration: 5 mM/Liter

Normalität H_2SO_4	Theoretischer Verbrauch an 0,1n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ml	Verbrauch an 0,1n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ml	Abweichung %
—	60	59,63	—0,61
0,01	60	58,02	—3,30
0,1	60	58,20	—3,00
1,0	60	59,20	—1,33
2,0	60	59,52	—0,80

Arbeitsvorschrift. Die zu bestimmende neutrale Chloridlösung pipettiert man in einen 50 ml Meßkolben. Die Einwaage wählt man so, daß nach erfolgtem Austausch zur Jodatbestimmung 9—18 ml 0,1n Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden. (Dies entspricht der optimalen 3—6 mM/Liter Chloridkonzentration.) Nun setzt man zur Lösung 5 ml 10%ige Kaliumnitratlösung um das überschüssige Quecksilber(II)jodat gut filtrieren zu können und neutralisiert die Lösung mit Lauge bzw. Säure gegen Methylrot. Nun fügt man soviel Quecksilber(II)jodatsuspension zur Lösung, bis diese nicht mehr in Lösung geht, füllt den Kolben mit Wasser bis zur Marke auf, schüttelt kräftig um und filtriert durch einen trockenen Filter. Den Jodatgehalt eines aliquoten Teils des Filtrats bestimmt man jodometrisch. Wegen der Titerzunahme beträgt das jodometrische Äquivalent des Chlorids $1/6$ Atomgewicht. Einige Ergebnisse derartiger Bestimmungen sind in Tab. VI ersichtlich.

Chloridbestimmung im Mikromaße

In Anwesenheit von Alkohol kann man durch Ionenaustausch mit Quecksilber(II)jodat auch noch eine sehr geringe Menge Chlorid bestimmen. Laut Ver-

Tabelle VI

Genauigkeit der Chloridbestimmungen durch Ionenaustausch

Chloridkonzentration: 5 mM/Liter

Der eingewogenen Menge Chloridionen entsprechender Verbrauch an 0,1n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ml	Gefundener Verbrauch an 0,1n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ml	Mittel- wert ml	Fehler %
15,00	14,92	14,91	—0,63
	14,91		
	14,89		
	14,94		
	14,87		
	14,99		
	14,92		
	14,90		
	14,91		
	14,85		

suchsdaten läuft nämlich in alkoholischer Lösung schon bei einer wesentlich geringeren Chloridkonzentration an Chlorid die Reaktion



ohne störende Nebenreaktionen ab. Im Mikromaße verfährt man wie folgt: Zu einer nicht mehr als 5—8 ml Volumen betragenden neutralen Chloridlösung fügt man in einem 20 ml Meßkolben in geringem Überschuß eine Quecksilber(II)-jodatsuspension, 0,5 ml 1%ige Kaliumnitratlösung und 10 ml 96%igen Alkohol. Infolge des Alkoholzusatzes erwärmt sich die Lösung. Man kühlt sie ab und füllt mit Wasser bis zur Marke auf. Nun schüttelt man kräftig um. Die Filtration und die Pipettierung kann in einem Schritt erfolgen. Ein kleiner Kelchtrichter nach WINKLER wird mit Watte gut verstopft und mit Hilfe eines kleinen Gummirohres an die Endung einer 10 ml Pipette angepaßt. Durch das Wattefilter kann man derart eine vollständig klare Lösung pipettieren, die mit Wasser auf 50 ml verdünnt und deren Jodatgehalt dann jodometrisch bestimmt wird (Tab. VII).

In 50% Alkoholenthaltenden Lösungen kann man also 0,30—0,75 mM/Liter Chloridionen mit einem $\pm 5\%$ igem Durchschnittsfehler bestimmen. Dies entspricht auf 20 ml Meßkolben gerechnet 0,20—0,50 mg Chlorid.

Die Chloridbestimmung im Mikromaß besitzt zwei Vorteile. Erstens genügt eine sehr geringe Einwaage, einige Milligramme, zweitens ermöglicht der

Tabelle VII

Chloridbestimmung im Mikromaß

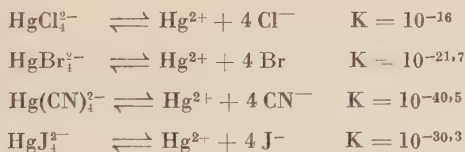
E i n w a a g e		Verbrauch an 0,01n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -lg ml	mg Cl^-	Fehler %
mg Cl^- /20 ml	mM Cl^- /Liter			
0,525	0,74	8,47	0,500	— 4,7
0,454	0,64	7,34	0,434	— 4,4
0,354	0,50	5,80	0,343	— 3,1
0,347	0,49	5,72	0,338	— 2,6
0,312	0,44	5,31	0,314	+ 0,6
0,209	0,295	3,65	0,216	+ 3,3

Die einzelnen Daten sind Mittelwerte von 12 parallelen Bestimmungen.

sechsfache Titer die Anwendung einer 0,01n Natriumthiosulfatmaßlösung, mit welcher die jodometrischen Bestimmungen noch sehr bequem und genau ausgeführt werden können. Den einzigen heiklen Punkt der Bestimmung bedeutet die sehr enge Konzentrationsgrenze. Dieser Fehler kann jedoch leicht beseitigt werden, indem vor der genauen Bestimmung eine annähernde Titration durchgeführt wird.

Weitere Ionenaustausche mit Quecksilber(II)jodat

Auf Grund der Ergebnisse der Chloridbestimmung durch Quecksilber-(II)jodat und der Dissoziationskonstanten der Quecksilber(II)-halogeniden



kann angenommen werden, daß diese Vorgänge nach der allgemeinen Gleichung



zwischen gewissen Konzentrationsgrenzen, praktisch 100%ig ebenfalls ohne störende Nebenreaktionen verlaufen. Das Interessanteste dieser Vorgänge ist die Reaktion des Cyanids, dessen Titer derart ebenfalls aufs sechsfache erhöht werden kann. Die Jodidbestimmung auf diesem Weg ist jedoch schon eine Fällungs-

austauschreaktion, die sich auf die Abscheidung des schwer löslichen Quecksilber(II)jodids gründet. Unsere diesbezüglichen Ergebnisse sind in Tab. VIII dargestellt.

Tabelle VIII

Experimentelle Untersuchung der Vorgänge nach der Reaktion:



Einwaage mM CN^- /Liter	Theoretischer Verbrauch an 0,1n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ml	Verbrauch an 0,1n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ml	Abweichung %
6,250	75,00	75,40	+ 0,52
3,125	37,50	38,02	+ 1,35
1,250	15,00	15,46	+ 3,07
mM Br^- /Liter			
5,025	60,30	60,88	+ 0,97
2,515	30,15	31,06	+ 3,01
1,005	12,06	13,38	+ 10,90
mM J^- /Liter			
5,000	60,00	60,45	+ 0,73
2,500	30,00	30,73	+ 2,41
1,000	12,00	13,33	+ 11,00

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde der Chloridaustausch durch Quecksilber(II)jodat theoretisch erörtert und die Versuchsbedingungen der Bestimmung praktisch untersucht. Zwischen gewissen Konzentrationsgrenzen läuft die Reaktion $\text{Hg}(\text{JO}_3)_2 \downarrow + 2 \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HgCl}_2 + 2 \text{JO}_3^-$ ohne störende Nebenreaktionen ab. In konzentrierteren Lösungen entsteht außer HgCl_2 noch HgCl_3^- , in verdünnteren Lösungen HgCl^+ . Die Bildung des ersteren verursacht die Befreiung von mehr, die des letzteren von weniger Jodat als es der Hauptreaktion entspricht. In Gegenwart von Alkohol ist das Verfahren auch zur Chloridbestimmung im Mikromaß geeignet. Ähnlicherweise kann man auch Bromid, Jodid und Cyanid bestimmen.

LITERATUR

1. R. BELCHER, R. GOULDEN: Mikrochimica Acta **1953**, 291.
2. É. BÁNYAI, L. ERDEY: Acta Chim. Hung. **8**, 383 (1956).

USE OF PRECIPITATION EXCHANGE REACTIONS IN ANALYTICAL CHEMISTRY, IV

Ion exchange reactions

L. ERDEY, É. BÁNYAI and F. PAULIK

(Institute of General Chemistry, Technical University, Budapest)

Received January 27, 1957

Summary

Subsequent to the theoretic discussion of the exchange of chloride by mercury(II)iodate, the experimental conditions in this way of determination were established. Between certain limits of concentration, the main reaction $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2 \downarrow + 2 \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HgCl}_2 + 2 \text{IO}_3^-$ proceeds without any side reactions. However, in solutions of higher concentration, a HgCl_3^- complex, whereas in solutions of lower concentration a HgCl^+ complex forms, in addition to mercury(II)-chloride. The formation of the HgCl_3^- complex proved to liberate less iodate, that of the HgCl^+ complex, in turn, more iodate than expected on the basis of the main reaction. The determination of chloride may be carried out also in a micro scale when alcohol is present and adequate conditions are maintained. Bromide, cyanide and iodide ions may be similarly exchanged by chloride ions, and determined in this way.

ПРИМЕНЕНИЕ ОСАДОЧНООБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ
В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ, IV.

Ионообменные реакции

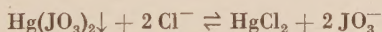
Л. ЭРДЕИ, Э. БАНЬЯИ и Ф. ПАУЛИК

(Институт общей химии Технического Университета, г. Будапешт)

Поступило 27. января 1957.

Резюме

Авторы занимаются теоретическим толкованием и выяснением экспериментальных условий реакции обмена хлорида в иодистой (II) ртути. В известных пределах концентрации основная реакция



происходит без мешающих побочных реакций. В более крепких растворах мимо хлористой ртути (II) образуется и HgCl_3^- , а в разбавленных растворах — комплекс HgCl^+ . Образование комплекса HgCl_3^- сопровождается меньшим выделением иодата, а при образовании комплекса HgCl^+ выделяется больше иодата, чем это соответствует основной реакции. В присутствии спирта при соответствующих экспериментальных условиях определение хлорида можно провести и в микромасштабе. Подобно иону хлорида, к обмену способны также ионы бромиды, цианида и иодида.

Prof. Dr. László ERDEY

Frau Éva BÁNYAI

Ferenc PAULIK

} Budapest XI., Gellért tér 4.

INDEX

ANORGANISCHE UND ANALYTISCHE CHEMIE, POLAROGRAPHIE, CHROMATOGRAPHIE. INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY, POLAROGRAPHY, CHROMATOGRAPHY

E. PUNGOR und I. KONKOLY THEGE: Flammenphotometrische Untersuchung der atomaren Emissionen, I. Flammenphotometrische Eigenschaften der Silbersalze	235
E. PUNGOR und J. TROMPLER: Untersuchungen von Redoxreaktionen auf kinetischem Wege, — I. Verhalten des Systems Wasserstoffperoxyd-Peroxymonoschwefelsäure gegenüber Mangan(II)-Ionen	243
L. J. CSÁNYI und F. SOLYMOŠI: Beiträge zur Analyse der Peroxyverbindungen, III. Cerimetrische Bestimmung des Wasserstoffperoxyds, der Peroxychwefelsäure (Carosche Säure) und der Peroxydischwefelsäure nebeneinander	257
L. J. CSÁNYI und F. SOLYMOŠI: Beiträge zur Analyse der Peroxyverbindungen, IV. Cerimetrische Bestimmung von Wasserstoffperoxyd und Peroxyessigsäure sowie von Wasserstoffperoxyd und Peroxyphosphorsäure nebeneinander	275
B. JÁMBOR: Untersuchungen über die Reversibilität des Redoxsystems Triphenyltetrazoliumchlorid/Formazan	293
L. ERDEY und F. SZABADVÁRY: Photometrisches Verfahren zur Vanadium- und Chrombestimmung mit Variaminblau	335
L. GRÁF und J. TÓTH: Über die Adsorptionstheorie der Gaschromatographie	403
L. ERDEY, É. BÁNYAI und F. PAULIK: Anwendung von Fällungsaustauschreaktionen in der analytischen Chemie, IV. Ionenaustauschreaktionen	453

PHYSIKALISCHE CHEMIE — PHYSICAL CHEMISTRY

J. HOLLÓ, Gy. EMBER, T. LENGYEL und A. WIEG: Investigations on the Vapour—Liquid Equilibrium of the Quaternary System Ethanol-heptane-toluene-aniline	307
Gy. VARSÁNYI: Analysis of the Near Ultraviolet Absorption Spectra of para-, meta- and ortho-Chlorofluorobenzene Vapours	347
T. ERDEY-GRÚZ, E. KUGLER und A. REICH: Über den Wanderungsmechanismus der Wasserstoff- und Hydroxylionen, I. Leitfähigkeit von Salzsäure, Kaliumhydroxyd und Kaliumchlorid und deren Viskosität in Methanol-Wassergemischen bei 5° und 25°	429

ORGANISCHE CHEMIE — ORGANIC CHEMISTRY

Gy. ZÖLLNER und J. MARTON: Preparation of Ethylaniline and its Derivatives by Vapour Phase Alkylation	283
D. BEKE, K. HARSÁNYI und D. KORBONITS: Eine neue Isochinolin-Ringschlußreaktion, I.	377
A. KUNZ und I. TÓTH: Studien auf dem Gebiete der Nitrierung mit Mischsäure, I. Nitrostärke. Dauer der Nitrierung. Degradation	385
G. ZEMPLÉN und I. DÖRY: Die Gewinnung von Pyrokatechin aus Teerölen	397

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ПОЛЯРОГРАФИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Э. Пунгор и И. Конколь Тэге: Изучение атомных эмиссий с помощью пламенного фотометра, I. Пламенно-фотометрические особенности солей серебра	235
Э. Пунгор и Й. Тромплер: Изучение окислительно-восстановительных реакций кинетическим путем, I. Поведение системы перекись водорода-моноперсерная кислота относительно ионов марганца (II)	243
Л. Чани и Ф. Шольмоши: Данные к аналитике перекисных соединений, III. Цериметрическое определение перекиси водорода, пероксисерной кислоты (кислоты каро) и пероксисерной кислоты в смеси	257
Л. Чани и Ф. Шольмоши: Данные к аналитике перекисных соединений, IV. Цериметрическое определение перекиси водорода и пероксисерной кислоты, а также перекиси водорода и перокси-фосфорных кислот в смеси	275
Б. Ямбор: Исследование обратимости окислительно-восстановительной системы трифенилтетразолий-хлорид/формазан	293
Л. Эрдеи и Ф. Сабадвари: Фотометрический метод определения ванадия и хрома с помощью вариамин-синего	335
Л. Граф и Й. Тот: Об адсорпционном понимании газовой хроматографии	403
Л. Эрдеи, Э. Баньяи и Ф. Паулик: Применение осадочнообменных реакций в аналитической химии, IV. Ионнообменные реакции	453

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Я. Холло, Дь. Эмбер, Т. Лендел и А. Виг: Исследование паро-жидкостного равновесия четвертичной системы этанол-гептан-толуол-анилин	307
Дь. Варшани: Система близких полос ультрафиолетового спектра поглощения паров изомеров хлорфторбензола	347
Т. Эрдеи-Груз, Э. Куглер и А. Рейх: О механизме перемещения ионов водорода и гидроксиль, I. Электропроводность и внутреннее трение соляной кислоты, едкого калия и хлористого калия в смесях метилового спирта и воды при 5 и 25°	429

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Дь. Целльнер и Й. Мартон: Получение этиланилина и его производных каталитическим алкилированием в паровой фазе	283
Д. Беке, К. Харшани и Д. Корбонич: Новая реакция замыкания изохинолинового кольца, I.	377
А. Кунц и И. Тот: Исследования в области нитрования с помощью нитрующей кислотной смесью, I. Нитрокрахмал. Длительность нитрования. Дегградация	385
Г. Земплер и И. Дэри: Получение пирокатехина из дегтярных масел	397